

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年1月30日 (30.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/008466 A1

(51) 国際特許分類: C08F 8/00, C08L 95/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07296

(22) 国際出願日: 2002年7月18日 (18.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
 特願2001-218658 2001年7月18日 (18.07.2001) JP
 特願2001-243776 2001年8月10日 (10.08.2001) JP
 特願2001-331967 2001年10月30日 (30.10.2001) JP
 特願2002-000827 2002年1月7日 (07.01.2002) JP
 特願2002-010384 2002年1月18日 (18.01.2002) JP
 特願2002-118700 2002年4月22日 (22.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1丁目 2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保 伸明 (KUBO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒216-0031 神奈川県 川崎市 宮前区 神木本町 4-18-6-202 Kanagawa (JP). 草ノ瀬 康弘 (KUSANOSE, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒235-0041 神奈川県 横浜市 磯子区 栗木 2-35-2-B-102 Kanagawa (JP). 中島 滋夫 (NAKAJIMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒252-0814 神奈川県 藤沢市 天神町 1-4-35 Kanagawa (JP). 松

田 孝昭 (MATSUDA, Takaaki) [JP/JP]; 〒252-0804 神奈川県 藤沢市 湘南台 5-5-5-302 Kanagawa (JP). 高山 茂樹 (TAKAYAMA, Shigeki) [JP/JP]; 〒152-0021 東京都 目黒区 東が丘 1-2-12 Tokyo (JP). 白木 利典 (SHIRAKI, Toshinori) [JP/JP]; 〒242-0028 神奈川県 大和市 桜森 2-26-14 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1丁目 3番5号 赤坂アビタシオンビル 3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 変性ブロック共重合体

(57) Abstract: A secondarily modified block copolymer which is obtained by reacting: a primarily modified block copolymer which comprises a base block copolymer comprising at least one polymer block consisting mainly of vinylaromatic hydrocarbon monomer units and at least one polymer block consisting mainly of conjugated diene monomer units and functional-group-containing primary modifier groups bonded to the base block copolymer; with a secondary modifier having a specific functional group reactive with the functional groups of the primary modifier groups contained in the primarily modified block copolymer. Also provided is a polymer composition which comprises the secondarily modified block copolymer in combination with a thermoplastic resin and/or a rubbery polymer.

[続葉有]

WO 03/008466 A1



(57) 要約:

ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックからなるベースブロック共重合体と、該ベースブロック共重合体に結合した官能基含有一次変性剤基からなる一次変性ブロック共重合体に、該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する特定の官能基を有する二次変性剤を反応させることにより得られる二次変性ブロック共重合体が開示される。また、該二次変性ブロック共重合体を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせて得られる二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物が開示される。

明 細 書

変性ブロック共重合体

技術分野

本発明は、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた重合体組成物を製造するのに適した変性ブロック共重合体に関する。更に詳しくは、本発明は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックからなるベースブロック共重合体と、該ベースブロック共重合体に結合した官能基含有一次変性剤基からなる変性ブロック共重合体（以下しばしば、「一次変性ブロック共重合体」と称する）に、他の特定の官能基を有する二次変性剤を反応させてなる変性ブロック共重合体（以下しばしば、「二次変性ブロック共重合体」と称する）に関する。また、本発明は、該二次変性ブロック共重合体を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体に添加することによって得られる、二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物に関する。上記二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物は、剛性と耐衝撃性のバランスに優れている。本発明の二次変性ブロック共重合体を含む上記重合体組成物は、射出成形、押出成形などによって各種形状の成形品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自

2

動車外装材料)、食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等種々の用途に有利に用いることができる。

さらに本発明は、上記一次変性ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、及び上記二次変性剤からなる重合体組成物に関するものである。上記一次変性ブロック共重合体を含有する上記重合体組成物を熔融混練することによっても、上記二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物を得ることができる。

従来技術

高分子物質を材料としたシート、フィルム、成形品等の用途において、複数の成分からなる組成物や、積層物とすることにより、十分な強度を持たせたり、加工性を改良したり、製品のコストを下げたりする試みが従来から数多く行われている。しかし、異なる種類の高分子物質どうしを混合して組成物とする場合、相容性の良いものの組み合わせは多くない。そして、相容性に劣る高分子物質の組成物は、混合性の悪さに起因した不均一性、異種の層間の剥離等により、配合による改質効果が不十分な場合があった。

高分子物質を混合して性質の優れた組成物を得るための一つの成分として、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水添物や、スチレンーイソプレンブロック共重合体又

3

はその水添物等が使用されることはよく知られている。しかしこれらのブロック共重合体は、極性の官能基を有する重合体、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン等とは、相容性が悪いために、配合による改質効果が十分に発揮されず、有用な混合組成物とすることはできなかった。

スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水添物やスチレンーイソプレンブロック共重合体又はその水添物と極性官能基を有する重合体との相容性を改善する方法として、例えば、日本国特公平4-39495号公報（米国特許第5,332,784号に対応）には末端変性ブロック共重合体と熱可塑性樹脂との組成物が開示されている。また日本国特開平7-173390号公報には、ポリアミド樹脂と、水添ブロック共重合体にポリアミドがグラフトしたグラフト共重合体と、不飽和カルボン酸又はその誘導体が所定量結合した水添ブロック共重合体の組成物が開示されている。さらに日本国特開2000-219800号公報にはポリエステル樹脂とポリアミド樹脂とエポキシ化ブロック共重合体の組成物が開示され、日本国特開2001-55492号公報にはポリエステル樹脂とエポキシ化ブロック共重合体と多官能性化合物とポリエーテルエステルエラストマーの組成物が開示されている。

一方、官能基を有するブロック共重合体を得る方法として、日本国特開昭59-98106号公報（米国特許第4,46

4

5, 809号に対応)には、ポリマー—アルカリ金属組成物をエポキシ化合物と接触させ、得られた生成物を環式酸無水物と直接接触させることにより、カルボキシル基含有ポリマーを製造する方法が記載されている。しかしながら、かかるカルボキシル基含有ポリマーは、ポリマー末端にエポキシ化合物残基と反応した環式酸無水物残基が結合しているのみであり、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填材等との親和力が不十分である。

また、日本国特開昭63-238107号公報(米国特許第4,972,023号に対応)には、鎖端で酸アミド基を介して末端酸基又はその塩により変性された重合体、その製法及び用途が記載されている。しかしながらかかる変性重合体は、本質的に1,5-ジアザービスクロ〔3.1.0〕ヘキサン及びその誘導体、さらに脂肪族アミン又は芳香族アミンとアルデヒドからのシッフ塩基で変性することを意図した方法によって得られるものであり、得られる変性重合体は、酸アミド基を介して末端酸基又はその塩により変性されているのみであり、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填材等との親和力が十分でない。

このように、従来技術においては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体とからなる組成物であって、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた組成物は得られなかった。

発明の概要

このような状況下、本発明者らは、従来技術の上記問題を解決するため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体とからなる組成物の特性改良について鋭意研究を行った。その結果、以外にも、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックからなるベースブロック共重合体と、該ベースブロック共重合体に結合した官能基含有一次変性剤基からなる一次変性ブロック共重合体に、該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する特定の官能基を有する二次変性剤を反応させることにより二次変性ブロック共重合体を得られ、これを熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を組み合わせることにより、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物が得られることを見出した。また、上記の一次変性ブロック共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、及び上記二次変性剤からなる重合体組成物を熔融混練することによっても、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物が得られることを見出した。また、上記二次変性ブロック共重合体を、無機充填材、粘着付与剤、アスファルトなどの種々の成分から選ばれる成分と組み合わせると、組み合わせによ

6

り種々の用途に適した優れた特性を有する重合体組成物を得ることができることを見出した。これらの知見に基づき、本発明を完成するに至ったものである。

従って、本発明の1つの目的は、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせることにより剛性と耐衝撃性のバランスに優れた重合体組成物を製造するために用いることのできる上記二次変性ブロック共重合体を提供することである。

本発明の他の1つの目的は、上記二次変性ブロック共重合体を、無機充填材、粘着付与剤、アスファルトなどの種々の成分から選ばれる成分と組み合わせ得られる、優れた特性を有する重合体組成物を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック（A）と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック

（B）からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースプロ

ック共重合体と、

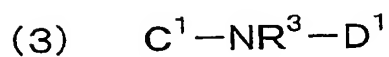
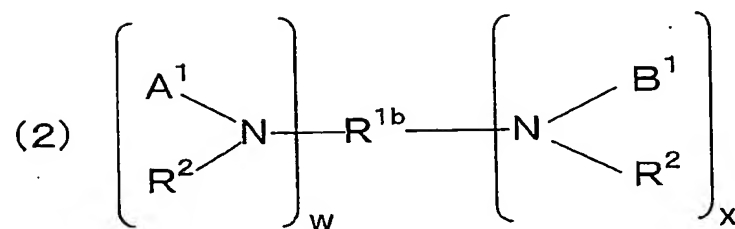
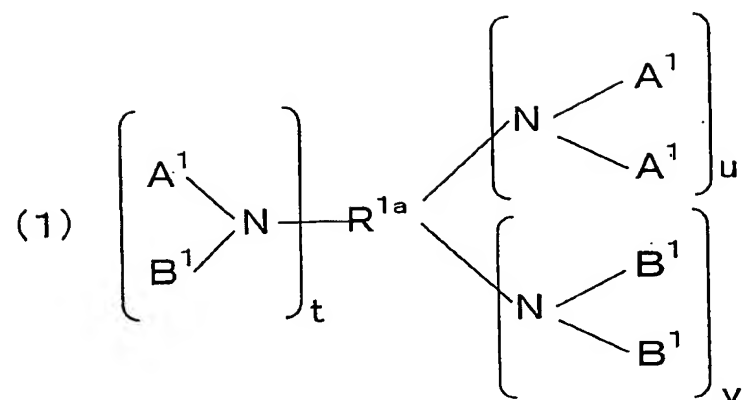
該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有変性
剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少
なくとも部分的に水添されており、

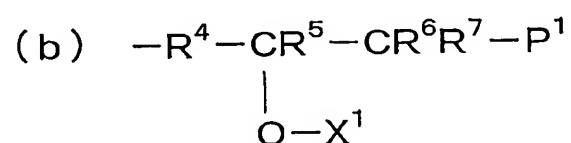
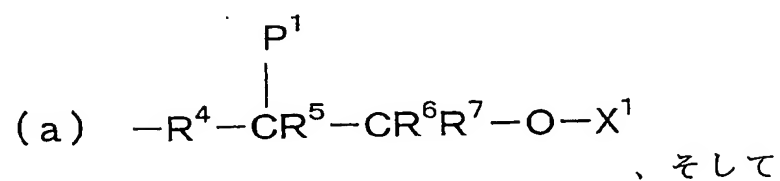
下記式（１）～式（５）よりなる群から選ばれる式で表
されることを特徴とする変性ブロック共重合体を提供される。

8



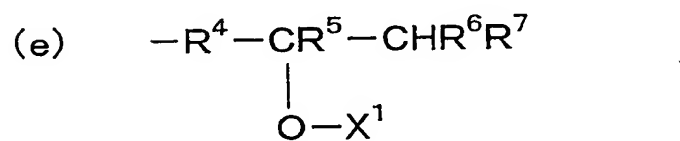
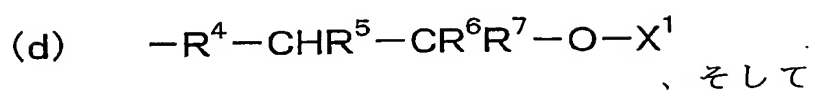
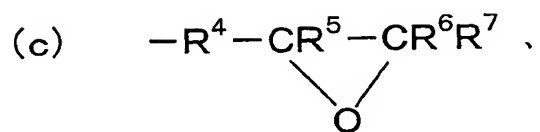
上記の式において、

A^1 は、下記式(a)と式(b)のいずれかで表される結合単位を表し、

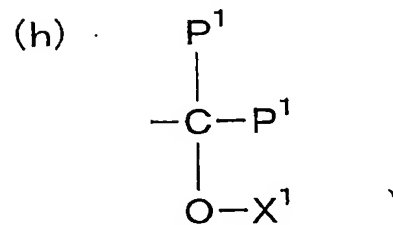
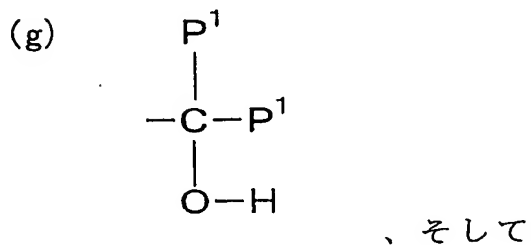
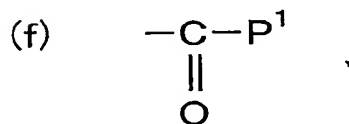


9

B¹は、下記式(c)～式(e)のいずれかで表される結合単位を表し、

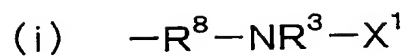


C¹は、下記式(f)～式(h)のいずれかで表される結合単位を表し、

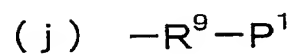


10

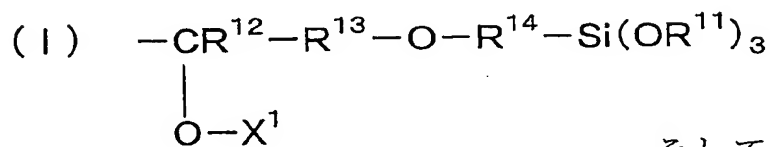
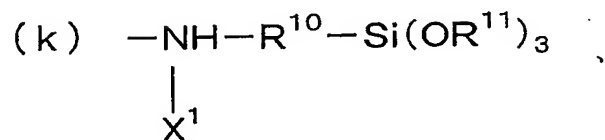
D¹は、下記式(i)で表される結合単位を表し、



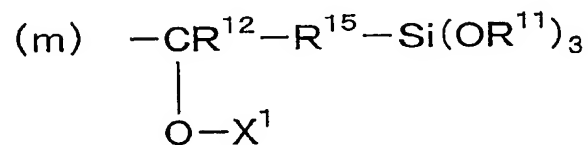
E¹は、下記式(j)で表される結合単位を表し、



F¹は、下記式(k)～式(m)のいずれかで表される結合単位を表し、

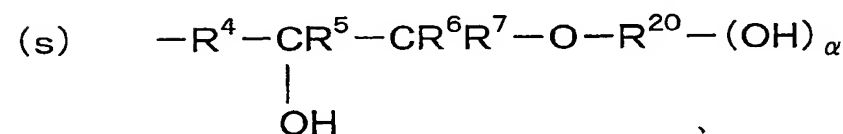
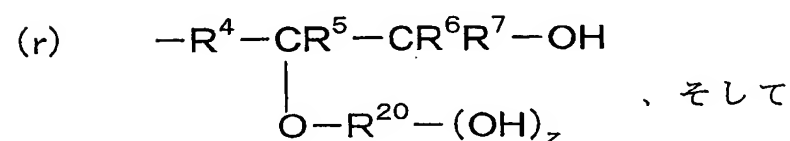
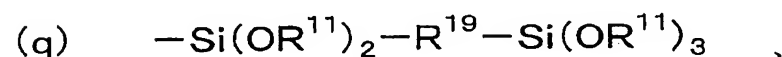
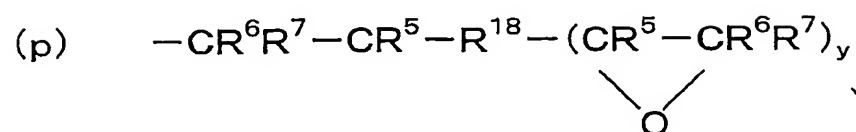
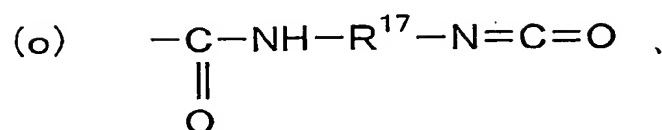
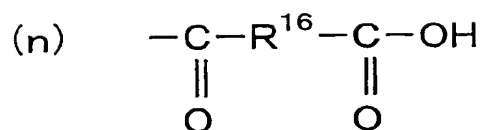


、そして



但し、X¹は、下記式(n)～式(s)のいずれかで表される結合単位を表し、

11



上記式(1)～式(3)及び式(a)～式(s)において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1～48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

R^{1b}、R⁴、R⁸～R¹⁰及びR¹³～R²⁰はそれぞれ独立に炭素数1～48のアルキレン基を表し、

R²、R³及びR¹¹は各々独立に炭素数1～48のアルキ

12

ル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{15}$ 及び $R^{17} \sim R^{20}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{20}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 t と u は同時に 0 ではなく、 w 、 y 、 z 、 α は各々独立に 1

以上の整数である。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

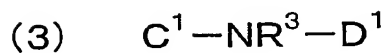
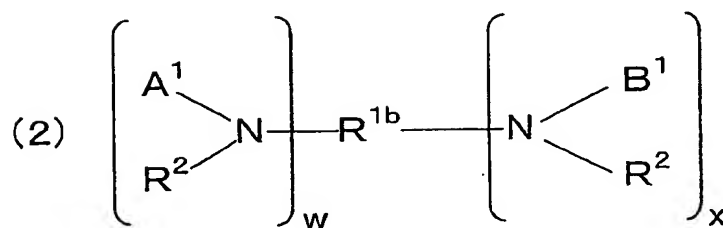
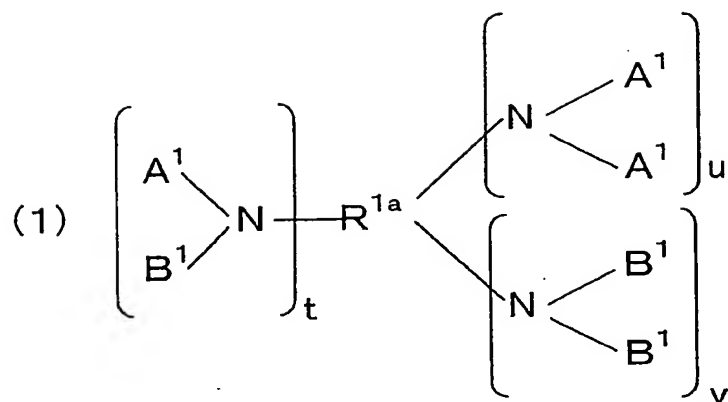
1. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95 wt %および95～5 wt %であるベースブロック共重合体と、
該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

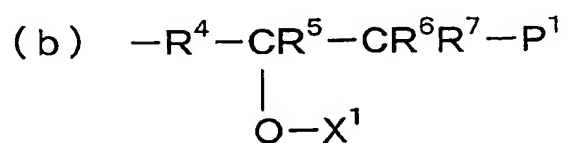
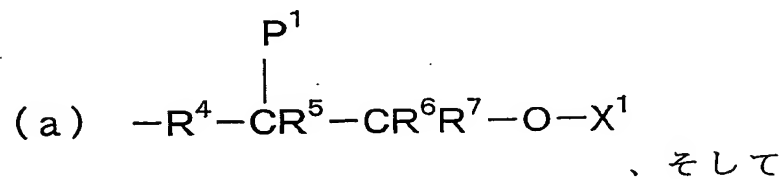
下記式(1)～式(5)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする変性ブロック共重合体。

14



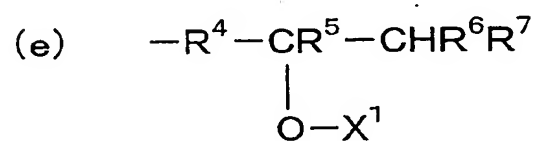
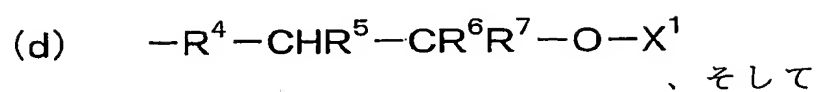
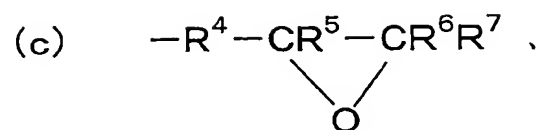
上記の式において、

A¹は、下記式(a)と式(b)のいずれかで表される結合単位を表し、

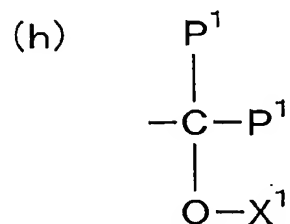
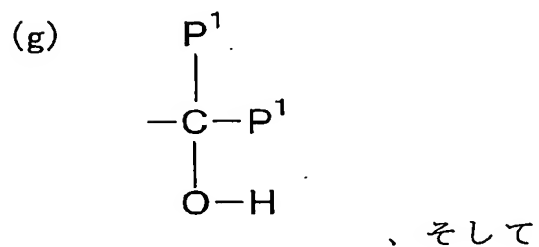
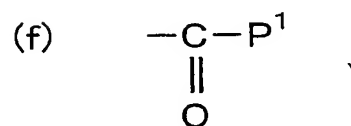


15

B¹は、下記式(c)～式(e)のいずれかで表される結合単位を表し、

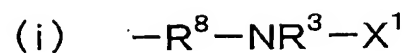


C¹は、下記式(f)～式(h)のいずれかで表される結合単位を表し、

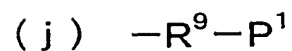


16

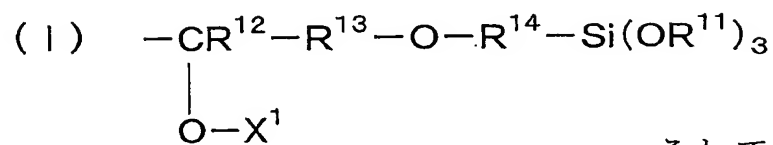
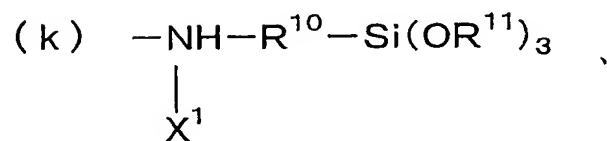
D¹は、下記式(i)で表される結合単位を表し、



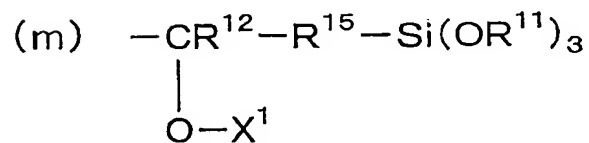
E¹は、下記式(j)で表される結合単位を表し、



F¹は、下記式(k)～式(m)のいずれかで表される結合単位を表し、

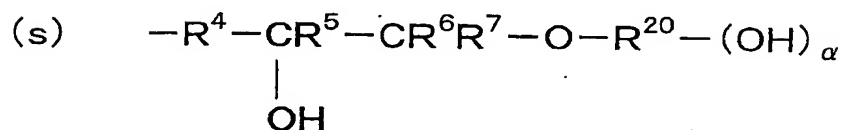
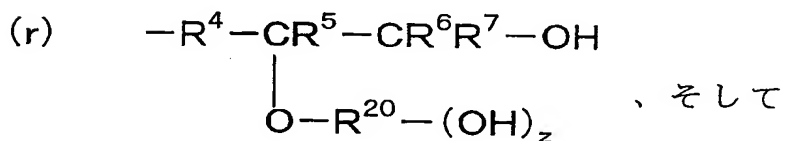
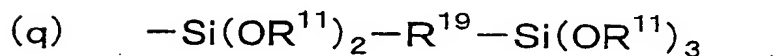
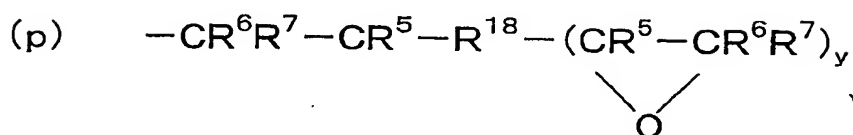
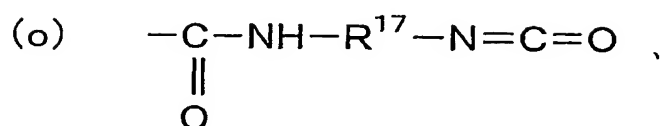
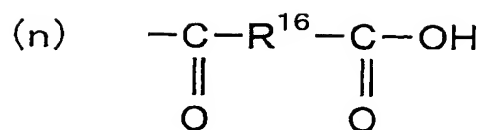


、そして



但し、X¹は、下記式(n)～式(s)のいずれかで表される結合単位を表し、

17



上記式(1)～式(3)及び式(a)～式(s)において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1～48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

R^{1b}、R⁴、R⁸～R¹⁰及びR¹³～R²⁰はそれぞれ独立に炭素数1～48のアルキレン基を表し、

R²、R³及びR¹¹は各々独立に炭素数1～48のアルキ

18

ル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{15}$ 及び $R^{17} \sim R^{20}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{20}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 t と u は同時に 0 ではなく、 w 、 y 、 z 、 α は各々独立に 1

以上の整数である。

2. 式(1)で表される前項1に記載の変性ブロック共重合体。

3. 式(2)で表される前項1に記載の変性ブロック共重合体。

4. 式(3)で表される前項1に記載の変性ブロック共重合体。

5. 式(4)で表される前項1に記載の変性ブロック共重合体。

6. 式(5)で表される前項1に記載の変性ブロック共重合体。

7. 前項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体である成分(I)を、成分(I)と成分(II)の合計重量に対して1～99wt%と、

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(II)を、成分(I)と成分(II)の合計重量に対して99～1wt%

20

を包含することを特徴とする重合体組成物。

8. 成分 (I I) における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分 (I I) におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体である前項 7 に記載の重合体組成物。

9. 該官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなり、

該官能基含有ゴム状重合体が、オレフィン系エラストマー及びスチレン系エラストマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を含有する

前項 8 に記載の重合体組成物。

10. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (B) からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役

21

ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95 wt %および95～5 wt %であるベースブロック共重合体と該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

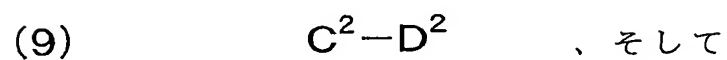
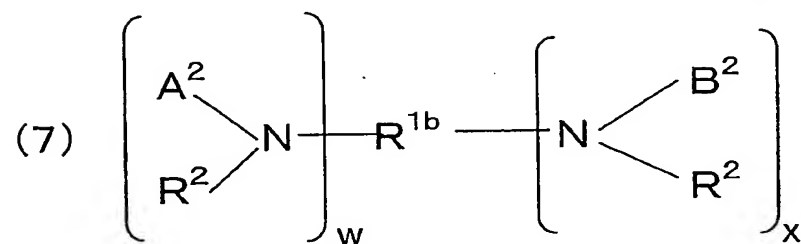
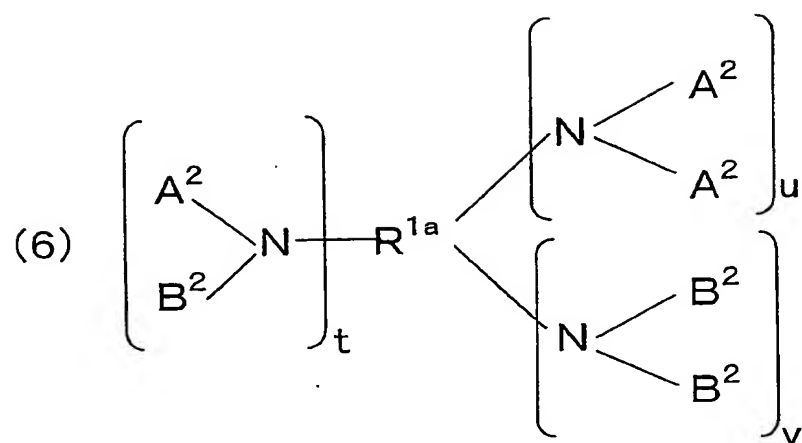
該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体である成分(I-1)を、成分(I-1)と成分(II)の合計重量に対して1～99 wt %と、

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(II)を、成分(I-1)と成分(II)の合計重量に対して99～1 wt %と、

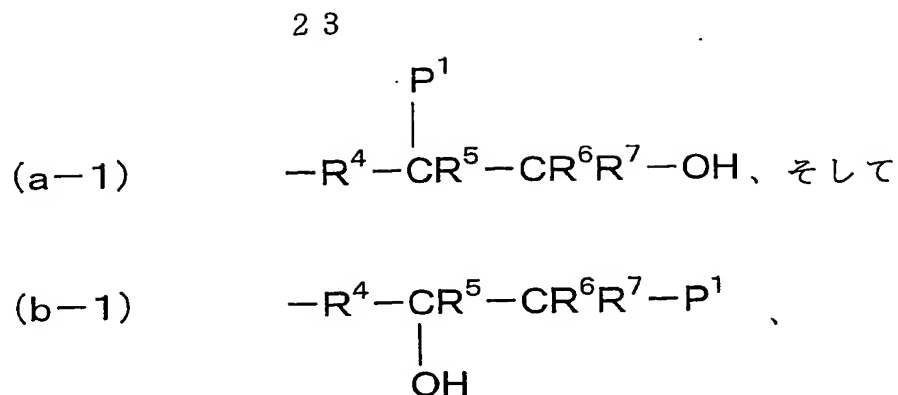
該変性ブロック共重合体(I-1)の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤(III)を、成分(I-1)と成分(II)の合計100重量部に対して0.01～20重量部を包含することを特徴とする重合体組成物。

22

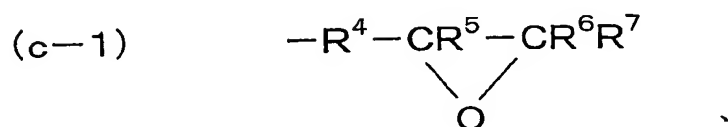


上記の式において、

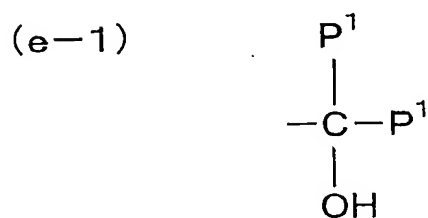
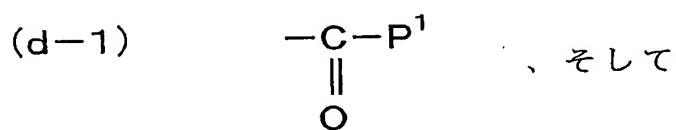
A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



B²は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、

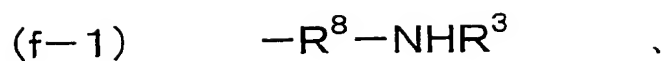


C²は、下記式 (d-1) ~ 式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

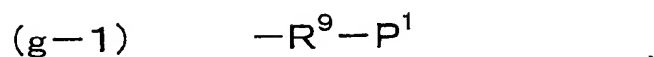


D²は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、

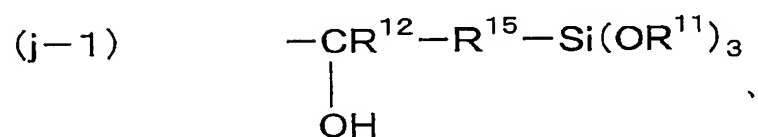
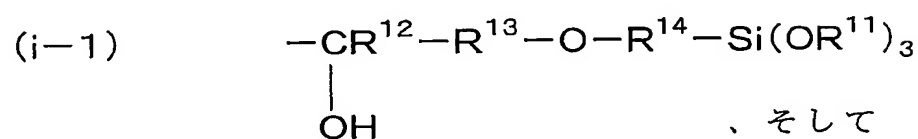
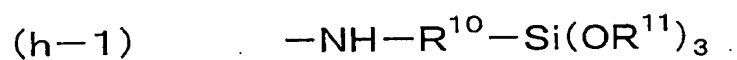
24



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

25

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる

26

少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t、u、v、xは各々独立に0以上の整数であり、但し、
tとuは同時に0ではなく、wは1以上の整数である。

11. 成分(I I)における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分(I I)におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体である前項10に記載の重合体組成物。

12. 該官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、

該官能基含有ゴム状重合体が、オレフィン系エラストマー及びスチレン系エラストマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する

前項11に記載の重合体組成物。

13. 該二次変性剤(I I I)の該官能基が、該変性ブロック共重合体(I - 1)の該一次変性剤基の該官能基及び成分(I I)の該官能基の両方と反応性を有する前項11または12に記載の重合体組成物。

27

14. 該二次変性剤（III）の該官能基が、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種である前項10～13のいずれかに記載の重合体組成物。

15. 前項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体（I）の100重量部、

無機充填材（VI）の10～2000重量部、及び

オレフィン系重合体の0～1000重量部、

を包含する難燃性重合体組成物。

16. 前項7の重合体組成物の100重量部、及び

無機充填材（VI）の10～2000重量部、

を包含する難燃性重合体組成物。

17. 前項10の重合体組成物の100重量部、及び

無機充填材（VI）の10～2000重量部、

を包含する難燃性重合体組成物。

18. 前項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体である成分（I）の、成分（I）と成分（II）の合計重量に対して10～100wt%、及び

28

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である(I I)の、成分(I)と成分(I I)の合計重量に対して90～0wt%、を包含する架橋性材料を加硫剤の存在下に熔融混練して得られる架橋物。

19. 前項10の重合体組成物を加硫剤の存在下に熔融混練して得られる架橋物。

20. 前項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体(I)の100重量部、及び

粘着付与剤(V I I I)の20～400重量部、を包含することを特徴とする粘接着性組成物。

21. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次

変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

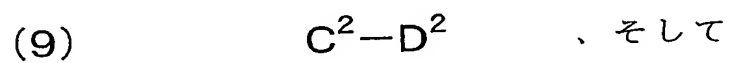
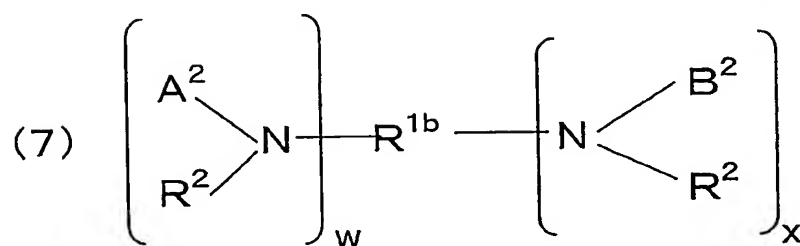
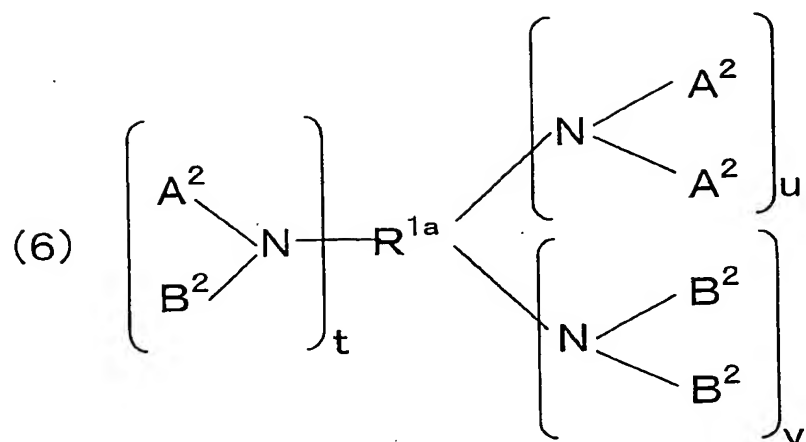
下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体(I-1)の100重量部、

粘着付与剤(VIII)の20～400重量部、及び

該変性ブロック共重合体(I-1)の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤(II I)の0.01～20重量部、

を包含することを特徴とする粘接着性組成物。

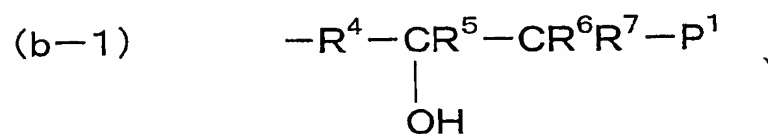
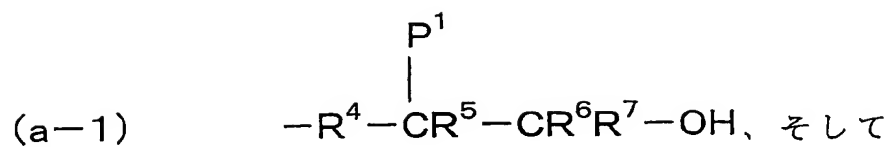
30



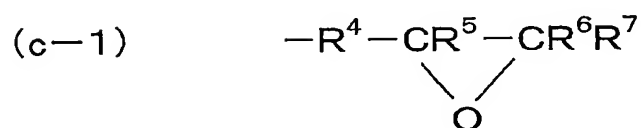
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

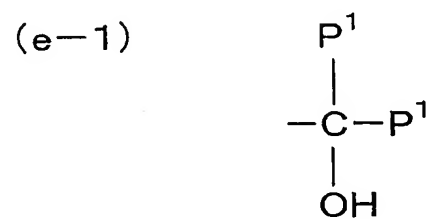
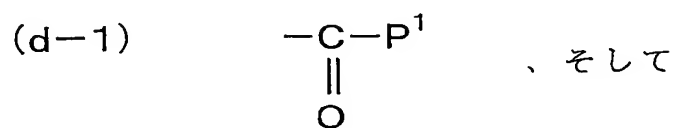
31



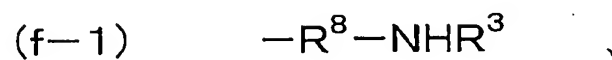
B²は、下記式(c-1)で表される結合単位を表し、



C²は、下記式(d-1)～式(e-1)のいずれかで表される結合単位を表し、



D²は、下記式(f-1)で表される結合単位を表し、

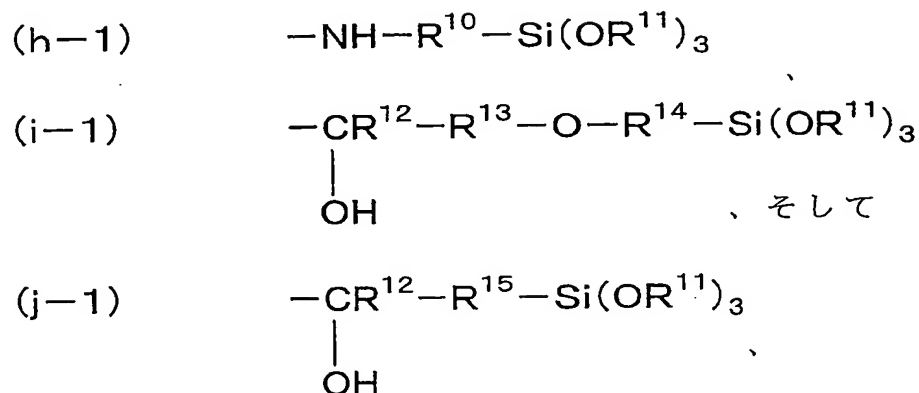


32

E^2 は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F^2 は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P^1 はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a} は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

3 3

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、

34

t と u は同時に 0 ではなく、w は 1 以上の整数である。

22. 該二次変性剤 (III) の該官能基が、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である前項 21 に記載の粘接着性組成物。

23. 前項 1 ～ 6 のいずれかの変性ブロック共重合体 (I) の 100 重量部、及び

粘着付与剤 (V III) の 3 ～ 200 重量部、
を包含する粘着剤層を樹脂フィルム上に形成して得られる表面保護用粘着フィルム。

24. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (B) からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ 5 ～ 95 wt % および 95 ～ 5 wt % であるベースブロック共重合体と
該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

35

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

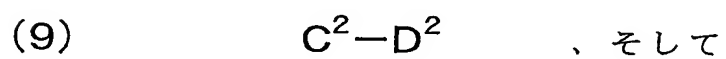
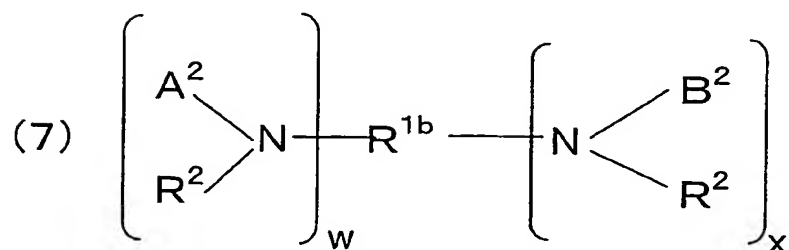
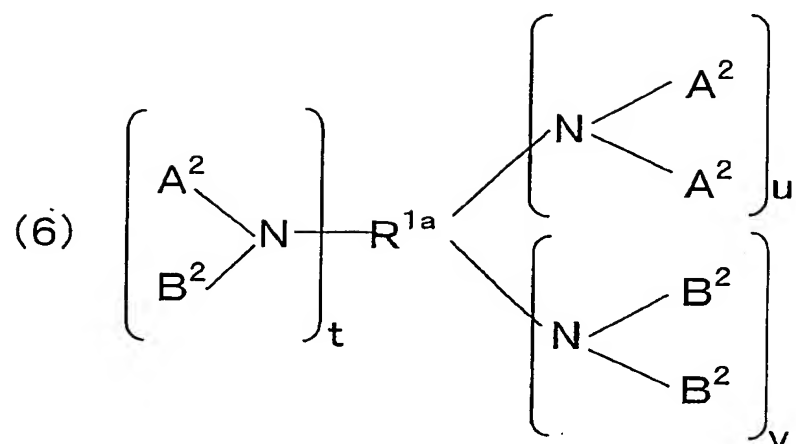
下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体(I-1)の100重量部、

粘着付与剤(VIII)の3～200重量部、及び

該変性ブロック共重合体(I-1)の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤(II I)の0.01～20重量部、

を包含する粘着剤層を樹脂フィルム上に形成して得られる表面保護用粘着フィルム。

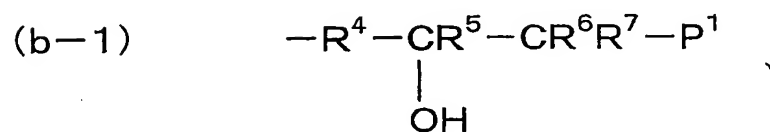
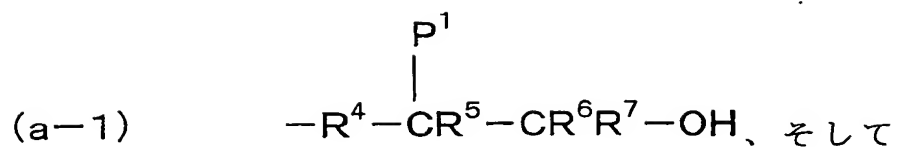
36



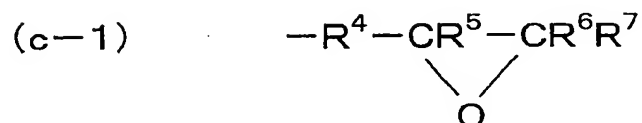
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

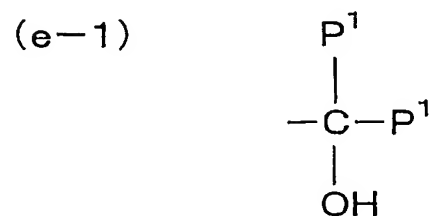
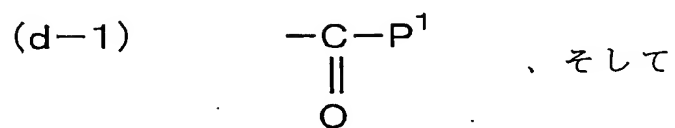
37



B²は、下記式(c-1)で表される結合単位を表し、

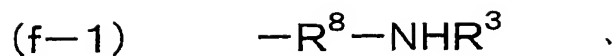


C²は、下記式(d-1)～式(e-1)のいずれかで表される結合単位を表し、

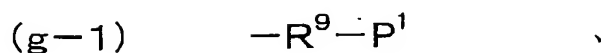


D²は、下記式(f-1)で表される結合単位を表し、

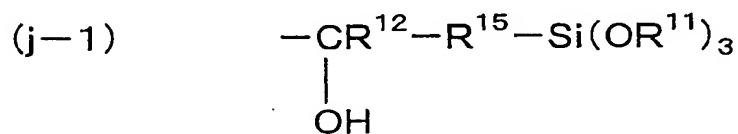
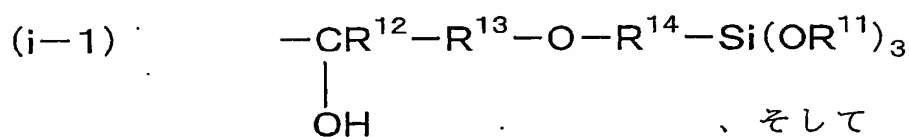
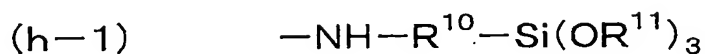
38



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1~48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

39

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる

40

少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に0以上の整数であり、但し、 t と u は同時に0ではなく、 w は1以上の整数である。

25. 前項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体(I)の0.5～50重量部、及び

アスファルト(IX)の100重量部、
を包含するアスファルト組成物。

26. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と

該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

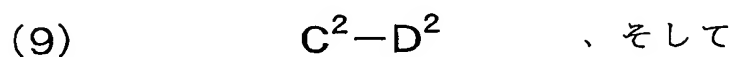
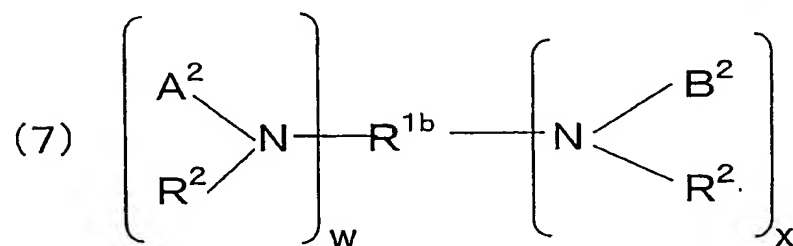
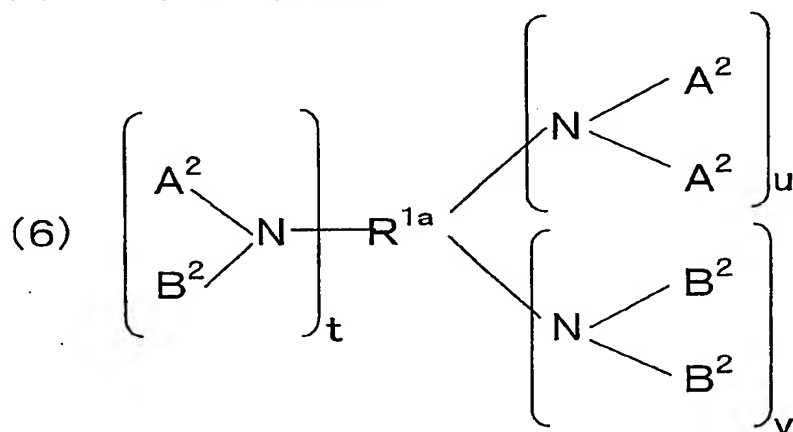
下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で

41

表される変性ブロック共重合体 (I-1) の 0.5 ~ 50 重量部、

アスファルト (IX) の 100 重量部、及び

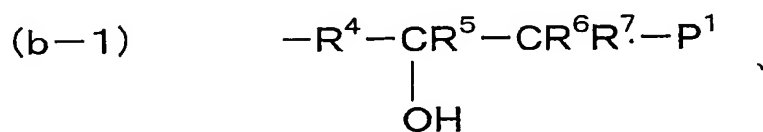
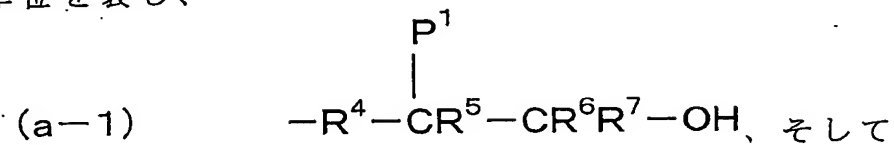
該変性ブロック共重合体 (I-1) の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤 (II I) の 0.01 ~ 5 重量部、
を包含するアスファルト組成物。



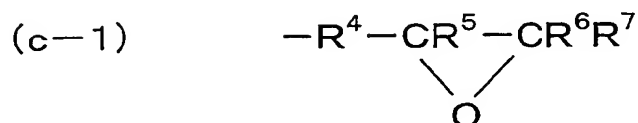
42

上記の式において、

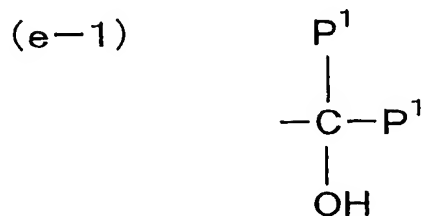
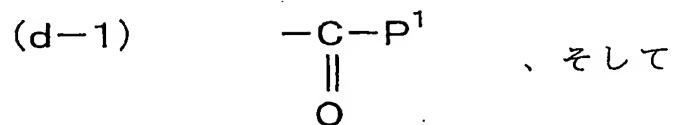
A²は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



B²は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、



C²は、下記式 (d-1) ~ 式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



43

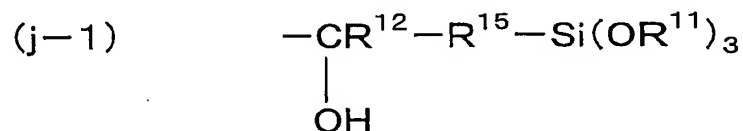
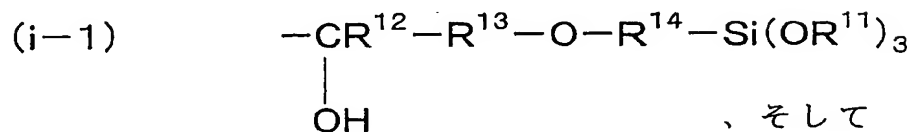
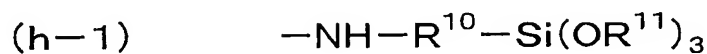
D²は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

44

R^{1a} は炭素数 1 ～ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、
 R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{16}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{16}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原

45

子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t、u、v、xは各々独立に0以上の整数であり、但し、tとuは同時に0ではなく、wは1以上の整数である。

27. 道路と、その上に形成された、複数の排水用空隙を有する排水性舗装層を包含する排水性舗装道路であって、

該排水性舗装層は複数の骨材とバインダーからなり

該バインダーは前項25のアスファルト組成物からなることを特徴とする排水性舗装道路。

28. 該排水性舗装層の空隙率が5～35%である前項27に記載の排水性舗装道路。

29. 道路と、その上に形成された、複数の排水用空隙を有する排水性舗装層を包含する排水性舗装道路であって、

該排水性舗装層は複数の骨材とバインダーからなり

該バインダーは前項26のアスファルト組成物からなることを特徴とする排水性舗装道路。

30. 該排水性舗装層の空隙率が5～35%である前項29に記載の排水性舗装道路。

46

31. 前項1の変性ブロック共重合体を製造するための方法であって、下記の工程(1)と工程(2)を包含することを特徴とする方法。

(1) ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と

該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる一次変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される一次変性ブロック共重合体を提供し、

該一次変性ブロック共重合体は、リビング末端を有するベースブロック共重合体をリビングアニオン重合で製造し、そして、官能基含有一次変性剤を該ベースブロック共重合体のリビング末端に付加反応させて一次変性ブロック共重合体

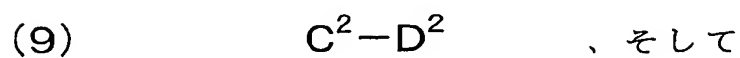
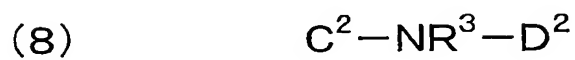
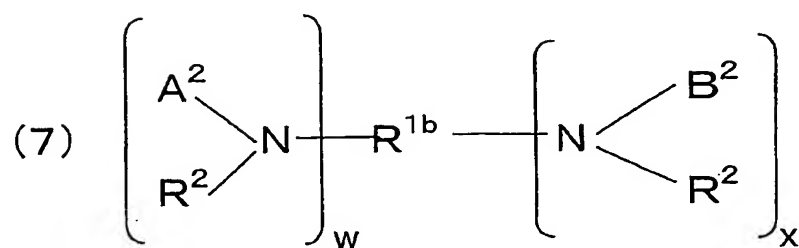
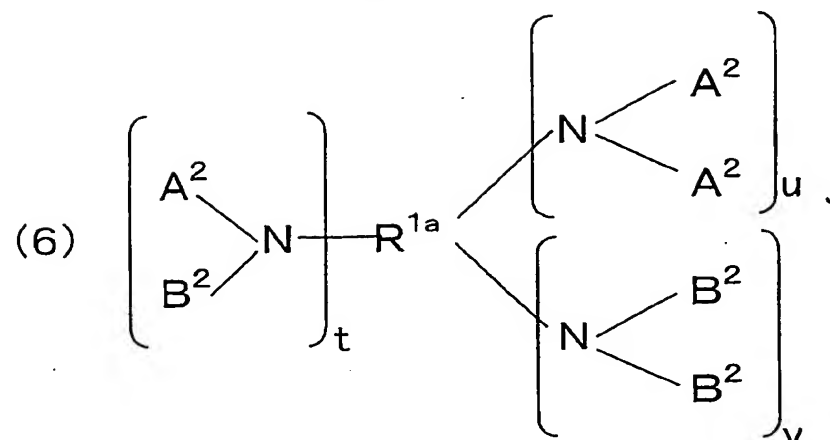
47

を得、所望により、該一次変性ブロック共重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られ、

(2) 該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤を、該一次変性ブロック共重合体と反応させ、その際、該二次変性剤の量は、該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基1当量あたり0.3～10モルであり、

こうして二次変性ブロック共重合体を得る。

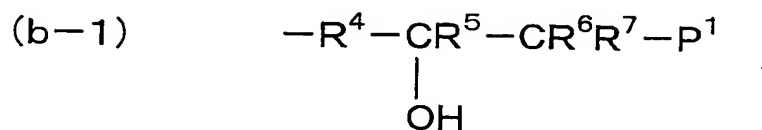
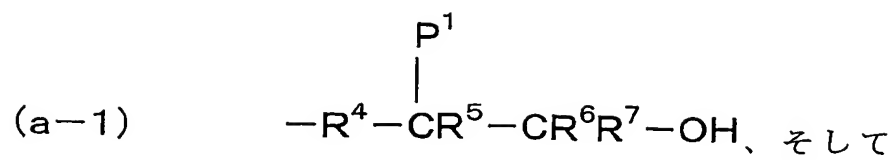
48



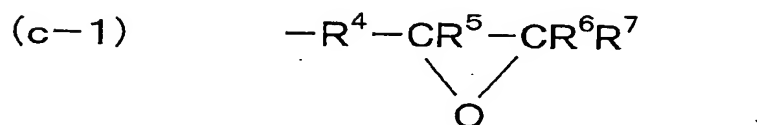
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

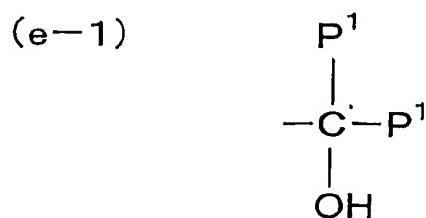
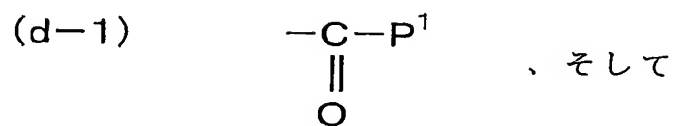
49



B²は、下記式(c-1)で表される結合単位を表し、



C²は、下記式(d-1)～式(e-1)のいずれかで表される結合単位を表し、



D²は、下記式(f-1)で表される結合単位を表し、

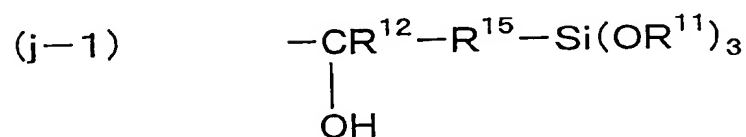
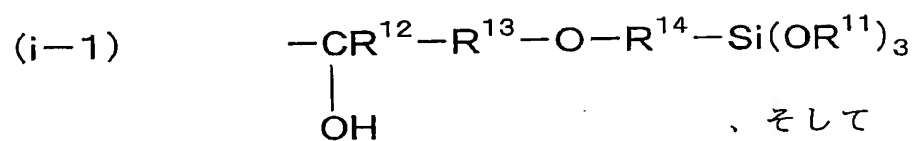
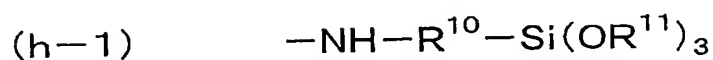
50



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1~48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

51

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる

52

少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に0以上の整数であり、但し、 t と u は同時に0ではなく、 w は1以上の整数である。

32. 工程(1)において、ベースブロック共重合体のリビング末端に官能基含有一次変性剤を付加反応させた後、得られる一次変性ブロック共重合体を活性水素含有化合物と反応させる操作を更に行ない、

その際、該一次変性ブロック共重合体の任意の水素添加を行なう場合は、該活性水素含有化合物との反応を、該水素添加の前または該水素添加と同時に行うことを特徴とする前項31に記載の方法。

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明における一次変性ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体と、該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、からなる変性ブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、上記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体であ

53

る。一方、本発明の二次変性ブロック共重合体は、該一次変性ブロック共重合体を、該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤と反応させることにより得られるものであり、上記式(1)～式(5)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体である。

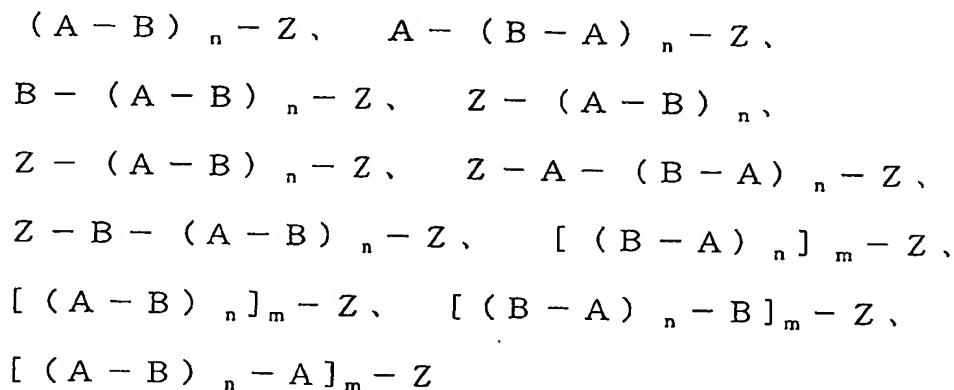
本発明におけるベースブロック共重合体におけるビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、剛性の点から5wt%以上、耐衝撃性の改良効果の点から95wt%以下であり、より好ましくは10～90wt%、更に好ましくは15～85wt%の範囲である。このビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が60wt%以上、好ましくは65wt%以上の場合は樹脂的な特性を有し、60wt%未満、好ましくは55wt%以下の場合は弾性的な特性を有する。なお、ベースブロック共重合体における共役ジエン単量体単位の量は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、95～5wt%である

本発明におけるベースブロック共重合体は、溶媒中で、有機リチウム化合物を触媒として用いるリビングアニオン重合により製造する。

ベースブロック共重合体の製造方法としては、例えば日本特公昭36-19286号公報(米国特許第2,975,

54

160号に対応)、日本国特公昭43-17979号公報、日本国特公昭46-32415号公報、日本国特公昭49-36957号公報(米国特許第3,281,383号に対応)、日本国特公昭48-2423号公報、日本国特公昭48-4106号公報(米国特許第3,639,517号に対応)、日本国特公昭51-49567号公報、日本国特開昭59-166518号公報(米国特許第4,603,155号に対応)などに記載された方法が挙げられる。これらの方法で得られるベースブロック共重合体のリビング末端に、後述する官能基含有一次変性剤を付加反応させることにより、官能基含有一次変性剤基を有する一次変性ブロック共重合体を得られ、それは、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、n

55

は1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。mは2以上の整数、好ましくは2～11の整数である。Zは、後述する官能基を有する原子団が結合している一次変性剤の残基を示す。Zを後述するメタレーション反応で付加させる場合は、Aブロック及び／又はBブロックの側鎖に結合する。ブロック共重合体中にAブロック及びBブロックがそれぞれ複数存在する場合、それらの構造は同一でも、異なっても良い。また、Zに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。)

尚、本発明において、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を好ましくは50wt%以上、より好ましくは70wt%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックであり、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックBは、共役ジエンを好ましくは50wt%を超える量で、より好ましくは60wt%以上含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック又は共役ジエン単独重合体ブロックである。共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体ブロック部分には、ビニル芳香族炭化水素単量体単位が均一に分布している部分及びテーパー状に分布している部分の少なくとも一方が複数個共存してい

56

てもよい。さらに、該共重合体ブロック部分には、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が異なる部分が複数個共存してもよい。本発明で使用するベースブロック共重合体は、複数の異なるベースブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

本発明において、ブロック共重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量は好ましくは5～90%、より好ましくは10～80%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は好ましくは3～80%、より好ましくは5～70%である。但し、ベースブロック共重合体として水添物を使用する場合のミクロ構造は、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量は好ましくは10～80%、更に好ましくは25～75%であり、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は好ましくは5～70%であることが推奨される。なお、以下においては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量（但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量）を「ビニル

結合量」と称する。

本発明において、共役ジエンとは一対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどである。特に好ましいものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらの共役ジエンは、一種のみを使用してもよいし二種以上を組み合わせ使用してもよい。

又、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、などがあるが、特に好ましいものとしてはスチレンが挙げられる。これらのビニル芳香族炭化水素は、一種のみを使用してもよいし二種以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明において、ベースブロック共重合体の製造に共役ジエンとしてイソプレンと1, 3-ブタジエンを併用する場合、イソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比は好ましくは95/5～5/95、より好ましくは90/10～10/90、更に好ましくは85/15～15/85である。特に、低温耐衝撃性に優れた重合体組成物を得る観点からは、イソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比は好ましくは49/51～

58

5 / 95、より好ましくは45 / 55 ~ 10 / 90、更に好ましくは40 / 60 ~ 15 / 85であることが推奨される。イソプレンと1, 3-ブタジエンを併用すると、高温での成形加工をした際においても外観特性と機械的特性のバランス性能の良好な成形品を得ることのできる重合体組成物が得られる。

本発明において、該二次変性ブロック共重合体とゴム状重合体からなる柔軟性に優れた重合体組成物を製造する場合と、該二次変性ブロック共重合体と熱可塑性樹脂からなる耐衝撃性に優れた重合体組成物を製造する場合のいずれにおいても、ベースブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合（以下、「ビニル芳香族炭化水素のブロック率」と称する）を、成形品の剛性保持の点から好ましくは50 wt %以上、より好ましくは50 ~ 97 wt %、さらに好ましくは60 ~ 95 wt %、とりわけ好ましくは70 ~ 92 wt %に調整することが推奨される。ベースブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率の測定は、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化

59

水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

$$\begin{aligned} & \text{ビニル芳香族炭化水素のブロック率 (wt\%)} \\ & = (\text{ベースブロック共重合体中のビニル芳香族炭化} \\ & \text{水素重合体ブロックの重量} / \text{ベースブロック共重合体中の全} \\ & \text{ビニル芳香族炭化水素の重量}) \times 100 \end{aligned}$$

本発明において、ベースブロック共重合体の製造に用いられる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒が使用できる。これらの溶媒は単独で又は二種以上を混合して使用できる。

又、ブロック共重合体の製造に用いられる有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機化合物であり、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウ

60

ムなどが挙げられる。これらの有機リチウム化合物は単独で又は二種以上を組み合わせて使用できる。又、有機リチウム化合物は、ブロック共重合体の製造において一度に全量添加してもよいし、2回以上に分割して添加してもよい。

本発明において、ベースブロック共重合体の製造時の重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどが挙げられる。好適なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類の例としては第三級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、その他環状第三級アミンなども使用できる。ホスホルアミドの例としては、ヘキサメチルホスホルアミドなどがある。

本発明において、ベースブロック共重合体を製造する際の重合温度は、好ましくは $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。重合に要する時間は条件によって異なるが、好ましくは48時間以内であり、特に好適には0。

5～10時間である。又、重合反応系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合反応系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないようにすることが好ましい。

本発明に用いる一次変性ブロック共重合体は、例えば、リビング末端を有するベースブロック共重合体をリビングアニオン重合で製造し、そして、官能基含有一次変性剤を該ベースブロック共重合体のリビング末端に付加反応させて一次変性ブロック共重合体を得、所望により、該一次変性ブロック共重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られる。

本発明における一次変性ブロック共重合体（以下、しばしば「成分（I-1）」とも称する）は、上記のベースブロック共重合体と、該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、からなる変性ブロック共重合体であり、上記式（6）～式（10）よりなる群から選ばれる式で表される構造を有する。

かかる官能基含有一次変性剤基を有する一次変性ブロック共重合体を得る方法としては、後述の官能基含有一次変性剤を、ベースブロック共重合体のリビング末端に付加反応させ

62

る方法により得ることができる。なお、該一次変性剤の該官能基は公知の方法で保護されていてもよい。一次変性ブロック共重合体を得る他の方法としては、リビング末端を有さないペースブロック共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、ペースブロック共重合体に有機アルカリ金属を付加させ、それから一次変性剤を付加反応させる方法が挙げられる。後者の方法の場合、ペースブロック共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の一次変性剤を反応させてもよい。

一次変性剤の種類により、ペースブロック共重合体に一次変性剤を反応させた段階で、得られた一次変性ブロック共重合体における一次変性剤基中の水酸基やアミノ基等は一般にアルカリ金属塩となっていることもあるが、その場合には、水やアルコール、無機酸等の活性水素を有する化合物（活性水素含有化合物）と反応させることにより、水酸基やアミノ基等に戻すことができる。その際、該一次変性ブロック共重合体の任意の水素添加を行なう場合は、該活性水素含有化合物との反応を、該水素添加の前または該水素添加と同時に行う

尚、本発明においては、ブロック共重合体のリビング末端に一次変性剤を反応させた後に、変性されていないブロック共重合体が成分（I-1）の一次変性ブロック共重合体に混在しても良い。成分（I-1）の一次変性ブロック共重合体

63

に混在する未変性のブロック共重合体の割合は、好ましくは70wt%以下、より好ましくは60wt%以下、更に好ましくは50wt%以下であることが推奨される。

本発明において、該一次変性ブロック共重合体を得るために使用される一次変性剤としては、下記のものが挙げられる。

例えば、上記式(6)又は上記式(7)で表される一次変性ブロック共重合体(それぞれ上記式(1)又は上記式(2)で表される二次変性ブロック共重合体に対応する)を得るために使用される一次変性剤としては、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、4,4'-ジグリシジル-ジフェニルメチルアミン、4,4'-ジグリシジル-ジベンジルメチルアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン等のポリエポキシ化合物である。

また、上記式(10)で表される一次変性ブロック共重合体(上記式(5)で表される二次変性ブロック共重合体に対応する)を得るために使用される一次変性剤としては、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシ

ラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシランである。

さらにまた、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジプロボキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジプトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジフェノキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルエトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルプロボキシシ

65

シラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルブトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルフェノキシシラン、トリス（ γ -グリシドキシプロピル）メトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス（ γ -メタクリロキシプロピル）ジメトキシシラン、トリス（ γ -メタクリロキシプロピル）メトキシシランである。

さらに、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリブトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシランである。

さらに、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-エチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-エチルジエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル-メチルジエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシ

シクロヘキシル) エチル-メチルジプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジエチルエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルフェノキシシランである。

さらに、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジエチルメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジイソプロペンオキシシラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンである。

上記式(8)で表される一次変性ブロック共重合体(上記式(3)で表される二次変性ブロック共重合体に対応する)を得るために使用される一次変性剤としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-

67

2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-メトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルエチレンチオウレア、N, N'-ジエチルプロピレンウレア、N-メチル-N'-エチルプロピレンウレア等が挙げられる。

上記式(9)で表される一次変性ブロック共重合体(上記式(4)で表される二次変性ブロック共重合体に対応する)を得るために使用される一次変性剤としては、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-プロピル-2-ピロリドン、1-ブチル-2-ピロリドン、1-イソプロピル-2-ピロリドン、1, 5-ジメチル-2-ピロリドン、1-メトキシメチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1, 4-ジメチル-2-ピペリドン、1-エチル-2-ピペリドン、1-イソプロピル-2-ピペリドン、1-イソプロピル-5, 5-ジメチル-2-ピペリドン等が挙げられる。

ベースブロック共重合体に上記の一次変性剤を反応させる

68

ことにより、本発明で規定する官能基を有する一次変性剤残基が結合した一次変性ブロック共重合体を得られる。ベースブロック共重合体のリビング末端に官能基含有一次変性剤を付加反応させる場合、ベースブロック共重合体のリビング末端は重合体ブロックAでも重合体ブロックBのいずれでも良いが、剛性と耐衝撃性のバランスに優れた組成物を得るためには重合体ブロックAの末端に結合していることが好ましい。

上記の官能基含有一次変性剤の使用量は、ベースブロック共重合体のリビング末端1当量に対して、0.5当量を超え、1.0当量以下、好ましくは0.7当量を超え、0.5当量以下、更に好ましくは1当量を超え、0.4当量以下で使用する事が推奨される。なお、本発明において、ベースブロック共重合体のリビング末端の量は、重合に使用した有機リチウム化合物の量から算出することができる。

本発明においては、所望により、上記一次変性ブロック共重合体を部分的に又は完全に水素添加することにより一次変性ブロック共重合体の水添物が得られる。水素添加は、一次変性の後で、二次変性の前に行われる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1)Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2)Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわ

ゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr 等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、日本国特公昭42-8704号公報(米国特許第3,706,814号に対応)、日本国特公昭43-6636号公報(米国特許第3,333,024号に対応)、日本国特公昭63-4841号公報(米国特許第4,501,857号に対応)、日本国特公平1-37970号公報(米国特許第4,673,714号に対応)、日本国特公平1-53851号公報、日本国特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および/または還元性有機金属化合物との混合物があげられる。

チタノセン化合物としては、日本国特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

70

水添反応は好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は、好ましくは $0.1 \sim 1.5 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ MPa}$ が推奨される。また、水添反応時間は好ましくは3分 \sim 10時間、より好ましくは10分 \sim 5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

本発明において一次変性ブロック共重合体を水添する場合、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。

更に、本発明では、水素添加一次変性ブロック共重合体において、水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合の水素添加率が、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが、熱安定性に優れた樹脂組成物を得る上で推奨される。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、ベースブロック共重合体中に組み込まれている水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合のうち、水素添加されたビニル結合の割合をいう。

なお、ベースブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。

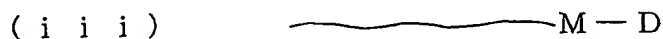
71

水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）により知ることができる。

本発明の二次変性ブロック共重合体は、上記の一次変性ブロック共重合体（I-1）に、該一次変性ブロック共重合体の一次変性剤基の官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤（以下、しばしば、成分（III）と称する）を反応させて得られる二次変性ブロック共重合体（以下、しばしば、成分（I）と称する）であり、上述した式（1）～式（5）のいずれかで表される構造を有する二次変性ブロック共重合体である。

上記のように、本発明の二次変性ブロック共重合体の製造方法としては、有機リチウム化合物を触媒として用いるリビングアニオン重合で、リビング末端を有するベースブロック共重合体を製造し、これに、一次変性剤を反応させて一次変性ブロック共重合体を得、それに二次変性剤を反応させて二次変性ブロック共重合体を得る方法が挙げられる。なお、上記の「リビング末端を有するベースブロック共重合体」、「一次変性ブロック共重合体」、「二次変性ブロック共重合体」の一例を模式的に表すとそれぞれ以下の（i）から（iii）のようになる。

72



(但し、~~~~~ はベースブロック共重合体を表し、Li はリチウムイオンを表し、M は一次変性剤基を表し、D は二次変性剤基を表す)

本発明の他の一つの態様においては、本発明の二次変性ブロック共重合体を製造するための方法であって、下記の工程(1)と工程(2)を包含することを特徴とする方法が提供される。

(1) ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5~95wt%および95~5wt%であるベースブロック共重合

73

体と

該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる一次変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

上記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される一次変性ブロック共重合体を提供し、

該一次変性ブロック共重合体は、リビング末端を有するベースブロック共重合体をリビングアニオン重合で製造し、そして、官能基含有一次変性剤を該ベースブロック共重合体のリビング末端に付加反応させて一次変性ブロック共重合体を得、所望により、該一次変性ブロック共重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られ、

(2) 該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤を、該一次変性ブロック共重合体と反応させ、その際、該二次変性剤の量は、該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基1当量あたり0.3～1.0モルであり、

こうして二次変性ブロック共重合体を得る。

本発明の二次変性ブロック共重合体においては、二次変性剤基である官能基含有原子団 X^1 に含まれる官能基が官能基を含有する熱可塑性樹脂及び／又は官能基を含有するゴム状

74

重合体、あるいは無機充填材等と反応性を有すると同時に、一次変性剤基と二次変性剤基の両方が窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基を含み、これらと熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填材等の極性基と間での水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、本発明が目的とする効果を発揮できる。

本発明において用いる二次変性剤は一次変性ブロック共重合体である成分（I-1）の官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤である。好ましくは、例えば、上記式（n）で表される官能基を得るための二次変性剤としては、カルボキシ基または酸無水物基を有するもの、上記式（o）で表される官能基を得るための二次変性剤としては、イソシアネート基を有するもの、上記式（p）で表される官能基を得るための二次変性剤としては、エポキシ基を有するもの、上記式（q）で表される官能基を得るための二次変性剤としては、シラノール基またはアルコキシシラン基を有するものを用いる。成分（III）である二次変性剤は、これらの官能基から選ばれる官能基を少なくとも2個有する二次変性剤である。但し官能基が酸無水物基の場合、酸無水物基が1個の二次変性剤であっても良い。一次変性ブロック共重合体である成分（I-1）に二次変性剤である成分（III）を反応させる場合、成分（I-1）に結合されている官能基1当量あたり、成分（III）が0.3～10モル、好

75

ましくは0.4～5モル、更に好ましくは0.5～4モルであることが推奨される。成分（I-1）と成分（3）を反応させる方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、後述する溶融混練方法や各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法などが挙げられる。各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法において、溶媒としては各成分を溶解又は分散するものであれば特に制限はなく、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒の他、含ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒などを使用できる。かかる方法において各成分を反応させる温度は、一般に-10～150℃、好ましくは30～120℃である。反応に要する時間は条件によって異なるが、一般に3時間以内であり、好ましくは数秒～1時間である。特に好ましい方法は、製造した一次変性ブロック共重合体（I-1）を含む反応混合物である溶液中に成分（III）を添加して反応させて二次変性ブロック共重合体を得る方法が推奨される。この場合、ベースブロック共重合体のリビング末端に官能基含有一次変性剤を付加反応させた後、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール、塩酸、硫酸、リン酸、炭酸等の無機酸等の活性水素を有する化合物（活性水素含有化合物）で処理することが色調に優れた二次変性ブロック共重合体を得る上で推奨される。また、かかる処置において、

成分（I-1）の溶液を中和処理してpHを10以下、好ましくは9以下、更に好ましくは8以下にしてから、二次変性剤と反応させることが、二次変性ブロック共重合体に結合する二次変性剤残基の安定性の点で推奨される。

成分（III）の二次変性剤の具体例としては、カルボキシル基を有する二次変性剤としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。

酸無水物基を有する二次変性剤としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキシテトラヒドロキシフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

イソシアネート基を有する二次変性剤としてはトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナート等が挙げられる。

エポキシ基を有する二次変性剤としてはテトラグリジジル

77

ー 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、エチレングリコールジグリシジル、プロピレングリコールジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジルのエステルアクリレート等の他、成分 (I-1) の一次変性ブロック共重合体を得るために使用される一次変性剤として上記したエポキシ化合物などが挙げられる。

シラノール基を有する二次変性剤としては成分 (I-1) の一次変性ブロック共重合体を得るために使用される一次変性剤として上記したアルコキシシラン化合物の加水分解物等が挙げられる。アルコキシシラン基を有する二次変性剤の例としてはビス- (3-トリエトキシシリルプロピル) -テトラスルファン、ビス- (3-トリエトキシシリルプロピル) -ジスルファン、エトキシシロキサンオリゴマー等の他、成分 (I-1) の一次変性ブロック共重合体を得るために使用される一次変性剤として上記したシラン化合物などであるが挙げられる。

本発明において特に好ましい二次変性剤は、カルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその酸無水物、或いは酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を2個以上有する二次変性剤であり、例えば無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トルイレンジイソシ

78

アナート、テトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン等である。

本発明における一次変性ブロック共重合体及びこれに二次変性剤を反応させて得られる二次変性ブロック共重合体の重量平均分子量は、重合体組成物の機械的強度及び耐衝撃性の点から3万以上、加工性や熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との相溶性の点から100万以下であることが好ましく、より好ましくは4万～80万、更に好ましくは5～60万である。

本発明において、ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて知ることができる。また水添率も、同装置を用いて測定することができる。一次変性ブロック共重合体及び二次変性ブロック共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して求めた重量平均分子量である。

上記のようにして得られた一次変性ブロック共重合体の溶液及び二次変性ブロック共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液

にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明における一次変性ブロック共重合体及び二次変性ブロック共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

本発明において成分（I）である二次変性ブロック共重合体は、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分（以下、しばしばこれを成分（II）と称する）と組み合わせて各種成形材料に適した重合体組成物を得ることができる。成分（I）及び成分（II）の割合は、各成分の効果を最大に発揮させるために任意に定めることができる。一般に成分（I）と成分（II）の配合割合は、成分（I）／成分（II）の配合重量比率で1／99～99／1、好ましくは2／98～90／10、更に好ましくは5／95～70／30である。成分（II）が熱可塑性樹脂の場合、成分（I）／成分（II）の配合重量比率は2／98～90／10、好ましくは5／95～60／40、更に好ましくは10／90～40／60であることが推奨される。成分（I）と成分（II）からなる重合体組

80

成物には、成分（I）と成分（I I）の合計量100重量部に対して、更に成分（I I I）を0.01～20重量部、好ましくは0.02～10重量部、更に好ましくは0.05～7重量部配合することができる。

本発明の二次変性ブロック共重合体と熱可塑性樹脂をブレンドした場合、耐衝撃性や成形加工性に優れた重合体組成物が得られる。

熱可塑性樹脂としては、ベースブロック共重合体の製造に関連して前記した共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体樹脂、該ビニル芳香族化合物の重合体、該ビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（MBS）、オレフィン系重合体、エチレン-ノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマー及びそれと共重合可能なモノマーとの共重合体であり、アクリロニトリル系モノマー単位を50重量%以上含有するニトリル樹脂、ポリアミド

81

系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィドやポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、鎖状炭化水素高分子化合物の水素の一部又は全部をフッ素で置換した構造を有する重合体、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのフッ素系樹脂、1,2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂は、上記の二次変性剤である成分（I I I）で変性したものであってもよい。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は通常1000以上、好ましくは5000～500万、更に好ましくは1万～100万である。

上記の熱可塑性樹脂のうち、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂が好ましい。これらは官能基を含有する。上記熱可塑性樹脂は1種だけでなく2種以上併用することができる。かかる官

82

能基含有熱可塑性樹脂は、成分（I）である二次変性ブロック共重合体との反応、或いは成分（I-1）である一次変性ブロック共重合体や二次変性剤と反応によって、組成物の相容性が著しく改善される。

また、本発明の二次変性ブロック共重合体とゴム状重合体をブレンドした場合、引張強度や伸び特性、成形加工性に優れた重合体組成物が得られる。

ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物（但し本発明の変性ブロック共重合体とは異なる）、イソpreneゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロpreneゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソpreneブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴム、たとえば、これらゴム状重合体を成分

83

(I I I) で変性したものであっても良い。好ましい変性ゴムとしては、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を付与したエチレンープロピレングム、エチレンープロピレンージエンゴム等のオレフィン系エラストマー、スチレンーブタジエン共重合体及びその水添物（本発明の変性ブロック共重合体とは異なる）、スチレンーイソブレン共重合体及びその水添物等のスチレン系エラストマー、ブタジエンゴム、イソブレンゴム等が挙げられる。これらのゴム状重合体の数平均分子量は1万以上が好ましく、より好ましくは2万～100万、更に好ましくは3万～80万である。

また、これらの熱可塑性樹脂及びゴム状重合体は所望により2種以上を併用しても良い。併用する場合の組み合わせは特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂成分同志でもゴム状重合体成分同志でも、あるいは熱可塑性樹脂とゴム状重合体の併用でも良い。

本発明においては、上記の一次変性ブロック共重合体である成分(I-1)を、成分(I-1)と成分(I I)の合計重量に対して1～99wt%、好ましくは2～90wt%、更に好ましくは5～70wt%と、

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(I I)を、成分(I-

84

1) と成分 (I I) の合計重量に対して 99 ~ 1 wt %、好ましくは 98 ~ 10 wt %、更に好ましくは 95 ~ 30 wt % と、

該変性ブロック共重合体 (I - 1) の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤成分 (I I I) を、成分 (I - 1) と成分 (I I) の合計 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部、好ましくは 0.02 ~ 10 重量部、更に好ましくは 0.05 ~ 7 重量部を包含する重合体組成物を得ることもできる。成分 (I I) が熱可塑性樹脂の場合、成分 (I - 1) / 成分 (I I) の配合重量比率は 2 / 98 ~ 90 / 10、好ましくは 5 / 95 ~ 60 / 40、更に好ましくは 10 / 90 ~ 40 / 60 であることが推奨される。

上記の重合体組成物においては、成分 (I I) における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分 (I I) におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体であることが好ましい。また、成分 (I I) が官能基を有する場合は、成分 (I) の官能基及び成分 (I I) の官能基の両方と反応性を有する官能基を有する二次変性剤 (I I I)、或いは成分 (I - 1) の一次変性剤基の官能基及び成分 (I I) の官能基の両方と反応性を有する二次変性剤 (I I I) を使用することが推奨される。

官能基含有熱可塑性樹脂の例としては、ポリエステル系樹

85

脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、主鎖にイミド結合を持つ重合体、例えばポリイミド、ポリアミノビスマレイミド（ポリビスマレイミド）、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合体、ホルムアルデヒド又はトリオキサンと他のアルデヒド、環状エーテル、エポキシド、イソシアネート、ビニル化合物等との共重合体等のポリオキシメチレン系樹脂、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテル等のポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4，4’－ジフェニレンスルフィド等のポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビスフェノールAとフタル酸成分からなる重縮合系ポリマーであるポリアリレート系樹脂、ポリケトン系樹脂が挙げられる。

また、ビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えば酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体樹脂、アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン共重合体樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル－ブタジエーン－スチレン共重合体樹脂（MBS）、エチレン及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体でありエチレン単位を50wt%以上含有するもの、例えばエチレン－酢酸ビニル

8.6

共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸イオノマー等のポリエチレン系樹脂、プロピレン及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体でありプロピレン単位を50wt%以上含有するもの、例えばプロピレン-アクリル酸エチル共重合体等のポリプロピレン系樹脂、酢酸ビニル及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であり酢酸ビニル単位の含有量が50wt%以上であるポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物である。

さらに、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、これらのアクリル酸系モノマー及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体でありアクリル酸系モノマーの含有量が50wt%以上であるポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマー及びこれと共重合可能なモノマーとの共重合体でありアクリロニトリル系モノマーの含有量が50wt%以上であるニトリル樹脂、パラオキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジヒドロキシジフェニルあるいはこれらの誘導体を用い、重縮合により製造される重合体又は共重合体等のポリオキシベンゾイル系重合体等が挙げられる。

本発明に用いるポリエステル系樹脂は、分子内にエステル結合を含有するものであり、代表的なポリエステル系樹脂は、

87

ジカルボン酸とグリコールが重縮合した構造のもので、ジカルボン酸、その低級エステル、その酸ハライドまたは無水物とグリコールを重縮合することにより得られる。このポリエステル系樹脂の原料となる芳香族又は脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 16-ヘキサデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p'-ジカルボキシジフェニル、p-カルボキシフェノキシ酢酸、2, 6-ナフタリンジカルボン酸等が挙げられ、これらは単独又は任意の組み合わせで用いることができる。これらの中ではテレフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。なお、これらを任意に組み合わせて用いることもできる。また、ポリエステル系樹脂のもう一方の原料であるグリコール（又はジオール）は、脂肪族又は芳香族のものがあり、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、p-キシレングリコール等が挙げられ、これらは単独又は任意の組み合わせで用いることができる。これらの中ではエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール及び1, 4-ブタンジオールが好ましい。

88

また他の有用なポリエステル系樹脂として、環状のラクトン、例えばピバロラクトン、 β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の開環重合により得られるポリラクトンも挙げられる。これらのポリエステル系樹脂は、単独もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

本発明に用いるポリアミド系樹脂は、ジカルボン酸とジアミンの重縮合物、 α -アミノカルボン酸の重縮合物、環状ラクタムの開環重合物等である。具体的には、ナイロン-4、6、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-11、ナイロン-12等やこれらの共重合体、すなわちナイロン-6-ナイロン-6,6共重合体、ナイロン-6-ナイロン-12共重合体等が挙げられる。これらのポリアミド系樹脂の融点は150~270℃が好ましく、より優れた加工性を求める場合には260℃以下の融点を有するポリアミド系樹脂がより好ましい。なお上記ポリアミド系樹脂は、単独もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、具体的には、2価以上のフェノール化合物と、カーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。2価フェノールとしては様々なものがあるが、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称「ビスフェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキ

89

シー 3, 5 - ジメチルフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフォン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

好ましい 2 価フェノールとしては、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アルカン、特にビスフェノール A が挙げられる。なお上記 2 価フェノールは、単独で使用しても 2 種以上を組み合わせて使用してもよい。またカーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カリボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられる。具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2 価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。

本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は、得られる組成物の強度や耐熱性の点から 1 万以上、また加工性の点から 6 万以下が好ましく、より好ましくは 12,000 ~ 45,000、更に好ましくは 13,000 ~ 35,000 である。なお本発明における粘度平均分子量 (M) は、ポリカーボネート系樹脂 0.7 g を 100 ml の塩化メチレンに 20℃ で溶解して求めた比粘度から算出したものである。

90

本発明に用いるポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネートとジオールを重付加することにより得られ、例えばポリオール（ポリエステルまたはポリエーテル）からなるブロックをソフトセグメントとし、ジイソシアネートとグリコールからなるブロックをハードセグメントとするものがある。このポリウレタン系樹脂の原料となるポリエステルジオールとしては、ポリ（1，4－ブチレンアジペート）、ポリ（1，6－ヘキサンアジペート）、ポリカプロラクトン等が挙げられ、ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。

さらにグリコールとしては、エチレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサンジオール等が挙げられ、ジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族、及び脂肪族のものがあり、例えばトリレンジイソシアネート、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等がある。

本発明に用いるポリウレタン系樹脂の重量平均分子量は、得られる組成物の機械特性の点から、好ましくは5，000～50万、より好ましくは1万～30万である。

ポリフェニレンエーテル樹脂としては公知のものを用いることができる。具体的な例としては、ポリ（2，6－ジメ

91

チル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等及びこれらの変性物(例えば無水マレイン酸変性物など)が挙げられ、また2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体も挙げられる。なかでもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体及びこれらの変性物が好ましい。これらは、還元粘度(0.5g/dlクロロホルム溶液において30℃で測定)が0.05~0.70の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは0.10~0.60、さらに好ましくは0.15~0.60の範囲のものが推奨される。とりわけ機械強度の良好なものを得る場合は、0.30~0.60が推奨される。

本発明に用いられるポリオキシメチレン系樹脂としては、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合によって製造されたホモ重合体、及び前記モノマーを主成分とする共重合体が挙げられる。ホモ重合体は、重合体の末端基をエステル基またはエーテル基に変換して耐熱性や耐薬品性を向上させるこ

92

とが一般的に行われている。共重合体としては、ホルムアルデヒド又はトリオキサンに、他のアルデヒド、環状エーテル、環状カーボネート、エポキシド、イソシアネート、ビニル化合物等との共重合体が挙げられる。

本発明においては、その他所望により任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

例えば、金属水酸化物、シリカ系無機充填剤、金属酸化物等の無機充填材や有機充填材を添加することができる。無機充填材や有機充填材の量は、これらの充填材による作用効果と加工性とのバランスから、成分（I）、又は成分（I-1）100重量部に対して、0.5～2000重量部、好ましくは1～1000重量部、より好ましくは3～500重量部である。

金属水酸化物は水和系無機充填剤であり、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等を用いることができる。2種以上の金属水酸化物の混合物、金属水酸化物と金属水酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

93

シリカ系無機充填剤としては、化学式 SiO_2 、又は $\text{Si}_3\text{A1}$ を構成単位の主成分とする固体粒子、例えばシリカ、クレイ、タルク、カオリンクレイ、マイカ、ウォラストナイト、ペントナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、珪藻土、合成シリカ、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、2種以上のシリカ系無機充填剤の混合物、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。

金属酸化物としては、化学式 M_xO_y （Mは金属原子、x、yは各々1～6の整数）を構成単位の主成分とする固体粒子、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄等を用いることができる。2種以上の金属酸化物の混合物、金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

これら無機充填材は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。またその他無機充填材として、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化

94

亜鉛、アスベスト、スラッグウールなどの無機充填剤を添加することができる。

また、カーボンブラック、アセチレンブラック、ファーンズブラック等の有機充填材を添加することができる。カーボンブラックとしては、F T、S R F、F E F、H A F、I S A F、S A F等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50 mg / g以上のカーボンブラックが好ましい。

本発明においては、無機充填材の表面を、ステアリン酸、オレイン酸、パルチミン酸等の脂肪酸またはその金属塩；パラフィン、ワックス、ポリエチレンワックス、又はそれらの変性物；有機ボラン、有機チタネート等の有機金属化合物；シランカップリング剤等で表面処理しておいてもよい。

シランカップリング剤としては、シリカ等の無機充填材に一般的に使用されているものが使用でき、例えば3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。本発明において特に好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシラン基を有すると同時にメルカプト基又は／及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものである。このようなシランカップリング剤としては例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロ

ピルトリエトキシシラン、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-トリスルフィド、ビスー〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルペンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルペンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられる。

シランカップリング剤の配合量は、無機充填材等の充填剤による補強効果を十分に発揮するためには、充填材に対してその配合量の0.1～20wt%、より好ましくは0.5～18wt%、さらに好ましくは1～15wt%が推奨される。なお、シランカップリング剤の使用に際して、硫黄や有機過酸化物を併用しても良い。

本発明においては、加工性を改良するためにゴム用軟化剤（V I I）（以下、しばしば「成分（V I I）」とも称する）を配合することが出来る。ゴム用軟化剤（V I I）としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適しており、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油

系ゴム用軟化剤や、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン、ミネラルオイル、有機ポリシロキサン、ヒマシ油、アマニ油等の軟化剤が使用できる。これらの軟化剤は重合体の製造時に予め重合体の中に含ませておいても良い。本発明で用いるゴム用軟化剤としては、色調の点でナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。これらの軟化剤の配合量は、成分（I）、又は成分（I-1）の100重量部に対して0～200重量部、好ましくは0～100重量部の範囲が好ましい。

本発明においては、その他の添加剤として、酸化防止剤、紫外線吸収剤や光安定剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、顔料、着色剤等「ゴム・プラスチック配合薬品」（日本国ラバーダイジェスト社編、1968年）などに記載されたものが挙げられる。

本発明の重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による

熔融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。得られる重合体組成物の形状に特に制限はないが、ペレット状、シート状、ストランド状、チップ状等を挙げることができる。また、熔融混練後、直接成形品とすることもできる。

また本発明の重合体組成物を製造するにあたり、各成分の添加順序には制限が無く、全成分を一度に混合したり、任意の成分を予備混合した後、残りの成分を添加する等の配合方法が採用できる。特に好ましい方法は成分（I）と成分（II）を熔融混練する方法、または成分（I-1）、成分（II）及び成分（III）を熔融混練する方法である。

本発明において、熔融混練温度は使用する熱可塑性樹脂やゴム状重合体の軟化温度や融点等を目安として選定できるが、熱可塑性樹脂の熔融粘度、及びゴム状重合体や、成分（I）である二次変性ブロック共重合体、成分（I-1）である一次変性ブロック共重合体又はその水添物の熱劣化の点から、一般に50～350℃が好ましく、より好ましくは100～330℃、更に好ましくは130～300℃である。また、熔融混練時間（或いは熔融混練工程の平均滞留時間）は、混練度合い（分散性）や生産性、配合成分の劣化等の点から、一般に0.2～60分が好ましく、より好ましくは0.5～30分、更に好ましくは1～20分である。

本発明の二次変性ブロック共重合体及び重合体組成物は、そのまま或いは各種添加剤を配合した組成物として、従来

公知の方法、例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、発泡成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形等によって、実用上有用な成形品に加工することができる。また、必要に応じて、発泡、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の加工をしてもよい。かかる成形方法により、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、発泡成形品、不織布や繊維状の成形品、合成皮革等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材、履物用素材、粘・接着剤用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。

以下、本発明の二次変性ブロック共重合体、或いは重合体組成物に他の添加剤を配合した組成物、これらを使用した各種用途について具体的に説明する。

〔難燃性重合体組成物〕

本発明の難燃性重合体組成物は、

- (i) 本発明の二次変性ブロック共重合体 (I) に無機充填材 (VI) 及びオレフィン系重合体を配合することにより；
- (ii) 成分 (I) 及び成分 (II) を包含する本発明の重

合体組成物に無機充填材（V I）を配合することにより；又は

（i i i）成分（I - 1）、成分（I I）及び成分（I I I）を包含する本発明の重合体組成物に無機充填材（V I）を配合することにより；
得られる。

本発明の難燃性重合体組成物においては、二次変性ブロック共重合体中の官能基含有原子団〔X〕に結合している官能基が官能基を含有する熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填材（V I）と反応性を有すると同時に、窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基が二次変性ブロック共重合体中に含まれるため、これらと熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体、無機充填材（V I）の極性基との間の水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、難燃性に優れ、強靱な組成物となる。

本発明の難燃性重合体組成物において、無機充填材（V I）の量は、組成物の難燃効果と破断強度及び破断伸びのバランスから、成分共重合体（I）の100重量部に対して、成分（I）及び成分（I I）を包含する本発明の重合体組成物の100重量部に対して、又は、成分（I - 1）、成分（I I）及び成分（I I I）を包含する本発明の重合体組成物の100重量部に対して、通常10～2000重量部、好ましくは20～1000重量部、より好ましくは25～50

100

0重量部である。

無機充填材（V I）としては上記の無機充填材が使用できる。

本発明の難燃性重合体組成物において、難燃性をさらに高めるために、無機充填材（V I）としては、上記の無機充填材のうち、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等、水和系無機充填材を用いることが好ましく、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムがより好ましい。これらの無機充填材は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

また本発明の難燃性重合体組成物において、難燃効果を高めるために、必要に応じて、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、リン酸エステル等のリン系難燃剤、シリコーン化合物、石英硝子等を用いてもよく、また難燃助剤として、水ガラス、フリット等を用いてもよく、さらに、ドリップ防止のために窒化珪素短繊維等を用いてもよい。

本発明の難燃性重合体組成物において用いるオレフィン系重合体の例として、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1等の直鎖状 α -オレフィン；4-メチルペンテンー1、2-メ

101

チルプロペン-1、3-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐状 α -オレフィン等の重合体や共重合体を用いることができる。これらを共重合した場合の共重合体の様式については特に制限はなく、例えばランダム型、ブロック型、グラフト型、これらの混合型のいずれであってもよい。オレフィン系重合体の具体例としては、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体や塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1等を挙げることができる。

特に好ましいオレフィン系重合体として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等が挙げられる。

これらのオレフィン系重合体は、1種単独でまたは2種以

102

上を組み合わせて用いることができる。

本発明の難燃性重合体組成物におけるオレフィン系重合体の配合量は、組成物の引張強度と引張り伸びとのバランスから、二次変性ブロック共重合体（I）の100重量部に対して通常0～1000重量部、好ましくは2～1000重量部、さらに好ましくは5～800重量部、さらに好ましくは10～500重量部である。

本発明の難燃性重合体組成物は、難燃性に優れるとともに、燃焼した場合にもハロゲンガス等の有毒ガスの発生が無く、さらに、機械物性のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に適した材料として利用できる。

〔架橋物〕

本発明の架橋物は、

（i）本発明の二次変性ブロック共重合体である成分（I）と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群からなる少なくとも1種の重合体である成分（II）とを包含する架橋性材料；又は

（ii）成分（I-1）、成分（II）及び成分（III）を包含する本発明の重合体組成物を加硫剤の存在下に熔融混練して得られる。

本発明の架橋物においては、二次変性ブロック共重合体

103

(I) 中の官能基含有原子団 [X] に結合している官能基が熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体の官能基等との間に反応性を有すると同時に二次変性ブロック共重合体中で官能基と同時に存在する窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基が、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体等の極性基との間に水素結合等の物理的な相互作用を有するため、機械的強度や耐油性等の良好な組成物となる。

上記架橋性材料において、成分 (I) と成分 (II) との重量比は、通常 10 / 90 ~ 100 / 0、好ましくは 20 / 80 ~ 90 / 10、更に好ましくは 30 / 70 ~ 80 / 20 である。上記架橋性材料は、成分 (I) 100 重量部に対して、成分 (III) を 0.01 ~ 20 重量部含んでもよい。

また、成分 (I-1)、成分 (II) 及び成分 (III) を包含する本発明の重合体組成物から本発明の架橋物を得る場合、成分 (I-1) と成分 (II) との重量比は、通常 10 / 90 ~ 100 / 0、好ましくは 20 / 80 ~ 90 / 10、更に好ましくは 30 / 70 ~ 80 / 20 である。成分 (III) の量は、成分 (I-1) と成分 (II) との合計 100 重量部に対して、通常 0.01 ~ 20 重量部、好ましくは 0.02 ~ 10 重量部、更に好ましくは 0.05 ~ 7 重量部である。

加硫剤の存在下での熔融混練は、熔融状態で加硫剤が反応

104

する温度条件下で行う。これにより分散と架橋とを同時に起こさせることができる。加硫剤の存在下での熔融混練については、A. Y. Coranらの文献(Rub. Chem. and Technol. vol. 53. 141～(1980))に詳細に記されている。加硫剤の存在下での熔融混練に用いる混練機は通常バンバリーミキサー、加圧式ニーダーのような密閉式混練機、一軸や二軸押出機等を用いて行われる。混練温度は通常130～300℃、好ましくは150～250℃である。混練時間は通常1～30分である。加硫剤としては通常有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤が用いられる。

有機過酸化物としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」等に記載された公知のものが使用できるが、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 1, 3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキ

105

シム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。

加硫剤の存在下での溶融混練を行う場合、加硫剤の使用量は、通常は、成分(I I)を含まない場合には成分(I)の100重量部に対し、或いは成分(I I)を含む場合には重合体組成物の100重量部に対し、通常0.01~15重量部、好ましくは0.04~10重量部の割合で用いられる。

本発明の架橋物には、その特性を損なわない範囲内で必要に応じて、軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等の添加物を、その架橋前に配合しておくことが出来る。

製品の硬さや流動性の調節の為に必要に応じて配合することができる軟化剤としては、上記の成分(V I I)を用いることができる。その添加量は、成分(I)又は成分(I-1)100重量部に対し通常0~200重量部、好ましくは

106

10～150重量部、更に好ましくは20～100重量部である。

また、充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、タルク、クレー、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの充填剤の添加量は、成分(I)又は成分(I-1)100重量部に対し通常0～200重量部、好ましくは10～150重量部、更に好ましくは20～100重量部である。

本発明の架橋物におけるゲル含量(ただし、無機充填材等の不溶物等の不溶成分はこれに含まない)は、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%である。ここで、ゲル含量とは、動架橋物(試料)1gを、沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を80メッシュの金網でろ過し、メッシュ上に残留した不溶物(無機充填材等の不溶成分を除く)の乾燥重量(g)の試料1gに対する割合(重量%)で表したものである。

本発明の架橋物は、機械的強度や耐油性等の良好な組成物であり、前述の各種用途に利用できる。

〔粘接着性組成物〕

本発明の二次変性ブロック共重合体である成分(I)に、或いは一次変性ブロック共重合体又はその水添物である成分

107

(I-1) と二次変性剤である成分 (III) との混合物に、粘着付与剤 (V.I.I.I) (以下、しばしば成分 (V.I.I.I) と称する) を配合することにより、本発明の粘接着性組成物が得られる。

本発明の粘接着性組成物においては、二次変性ブロック共重合体中の官能基含有原子団 [X] に結合している官能基又は二次変性剤 (III) が、官能基を含有する粘着付与剤と反応性を有すると同時に、窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基が二次変性ブロック共重合体中又は一次変性ブロック共重合体と二次変性剤との反応物中に含まれるため、これらと粘着付与剤 (V.I.I.I) の極性基との間の水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、軟化点や、粘着力、保持力等の粘着特性のバランスに優れた組成物となる。

本発明の粘接着性組成物において、上記で述べた成分 (成分 (I) 或いは成分 (I-1) が使用できるが、特に成分

(I) 或いは (I-1) のベースブロック共重合体として、

(A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする1個の重合体ブロックBからなるブロック共重合体を基本骨格とするブロック共重合体 20～90重量%、好ましくは25～80重量%

(B) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも

108

1 個の重合体ブロック B からなるブロック共重合体を基本骨格とするブロック共重合体 80 ～ 10 重量%、好ましくは 75 ～ 20 重量%

から成るベースブロック共重合体を使用すると、保持力、粘着性及び溶融粘度のバランスが特に優れた粘接着性組成物を得ることができる。これらの分子量（GPC による測定において、標準ポリスチレン換算でのピーク分子量）は、成分（A）が 3 万～15 万、好ましくは 4 万～14 万、更に好ましくは 5 万～13 万であり、成分（B）が 10 万～30 万、好ましくは 12 万～28 万、更に好ましくは 14 万～26 万であることが、保持力と粘着性のバランス及び溶融粘度の点でとりわけ好ましい。

本発明に使用される粘着付与剤である成分（V I I I）としては、種類は特に限定はなく、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン－フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂が挙げられ、これらの粘着付与剤は 2 種類以上混合することも可能である。粘着付与剤の具体例としては、前述の「ゴム・プラスチック配合薬品」に記載されたものが使用できる。粘着付与剤の使用量は、粘接着性組成物の粘着性と保持力とのバランス性能から、成分（I）又は成分（I－1）の 100 重量部に対して 20 ～ 400 重量部の範囲で使用され、好ましくは 50 ～

109

350重量部の範囲で使用される。

また本発明の粘接着性組成物には前述の成分(VII)を軟化剤として添加することができ、軟化剤を添加することにより粘接着性組成物の粘度が低下するため加工性が向上するとともに、粘着性が向上する。軟化剤の使用量は、粘接着性組成物の粘着性と保持力とのバランス性能から、成分(I)又は成分(I-1)100重量部に対して0~200重量部、好ましくは0~100重量部の範囲で使用される。

更に、本発明の粘接着性組成物には、必要により、酸化防止剤、光安定剤・紫外線吸収剤などの安定剤等を添加することもでき、具体的には前述のものが使用できる。また、本発明の粘接着性組成物には、必要により、パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、などのワックス類；無定形ポリオレフィン、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレングム、ポリブタジエングム、スチレンーブタジエングム、エチレンープロピレングム、クロロプレングム、アクリルゴム、イソpreneーイソブチレングム、ポリペンタナマーゴム、本発明以外のスチレンーブタジエン系又はスチレンーイソprene系ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。

本発明の粘接着性組成物は、公知の混合機、ニーダーなど

110

で、加熱下で均一混合する方法で調製される。加熱温度は通常150～210℃である。

本発明の粘接着性組成物は、軟化点の向上、粘着力や保持力等の粘着特性のバランスに優れる特性を生かして、各種粘着テープ・ラベル類、感圧粘接着性薄板、感圧粘接着性シート、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、タイル固定用裏糊などに利用でき、特に粘着テープ・ラベル用として有用である。

〔表面保護用粘着フィルム〕

上記の成分（I）及び成分（V I I I）を包含する粘着剤層を、又は成分（I - 1）、成分（I I I）及び成分（V I I I）を包含する粘着剤層を、樹脂フィルム上に形成させることにより、本発明の表面保護用粘着フィルムが得られる。本発明の表面保護用粘着フィルムにおいては、二次変性ブロック共重合体中の官能基含有原子団〔X〕に結合している官能基が官能基を含有する粘着付与剤と反応性を有すると同時に、窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基が二次変性ブロック共重合体中に含まれるためこれらと粘着付与剤の極性基との間の水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、投錨力等に優れる。

本発明の表面保護用粘着フィルムにおいて、粘着剤層の厚みは、通常200μm以下、好ましくは5～50μmである。

111

また、樹脂フィルムの厚みは、通常 $300\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim100\ \mu\text{m}$ である。

本発明の表面保護用粘着フィルムにおいては、粘着剤層の構成成分の一つである粘着付与剤である成分 (V I I I) の配合量は、表面保護用粘着フィルムとしての粘着力や長期貼り付け後の接着力、剥離の際の糊残りなどを考慮して、成分 (I) 又は成分 (I - 1) 100 重量部に対して $3\sim200$ 重量部の範囲で使用され、好ましくは $5\sim150$ 重量部、更に好ましくは $10\sim120$ 重量部の範囲で使用する。また、成分 (I I I) の配合量は成分 (I - 1) 100 重量部に対して $0.01\sim20$ 重量部である。

本発明の表面保護用粘着フィルムにおいて樹脂フィルムとして使用される非極性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、スチレンと共役ジエン化合物とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂 (H I P S)、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂 (A B S)、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂 (M B S) 等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は α -オレフィンの 2 種又は 3 種以上の共重合体ゴム、又は α -

112

オレフィンと他のモノマーとの共重合体等のオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有していてもよい。これら共重合体ゴムとしては、エチレンープロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレンーブテン共重合体ゴム（EBR）、エチレンーオクテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム（EPDM）等が挙げられる。

本発明の表面保護用粘着フィルムにおいて樹脂フィルムとして使用される極性樹脂としては、前述の官能基含有熱可塑性樹脂が挙げられる。

本発明の表面保護用粘着フィルムにおいて樹脂フィルムに用いる樹脂としては、これらの非極性樹脂又は極性樹脂のなかでも熔融押出成形によって樹脂フィルムを製造できる樹脂が好ましく、かかるものの例としては、性能や価格面等から、ポリエチレン、ホモ又はブロックのポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物等よりなるものが挙げられる。

本発明の表面保護用粘着フィルムの製造は、例えば次のようにして行われる。

すなわち、粘着剤成分と熱可塑性樹脂成分とを、熔融共押出機にて、二つの流れにして、すなわち、接着剤層形成用流体と、樹脂フィルム形成用流体とをダイス口内で合流せしめて単一流体を形成して押し出し、粘着剤層と樹脂フィルム層

113

とを複合することによって製造される。もちろん、粘着剤層組成物を樹脂フィルムに塗布することによっても容易に製造することができる。

本発明の方法によって得られた表面保護用粘着フィルムは、投錨力（粘着剤層と樹脂フィルムとの接着性）に優れるため、表面保護用粘着フィルムを金属板等に仮着して板金加工したり、長期間放置したりしても糊残りが生じない特長を有するものである。

〔アスファルト組成物〕

上記で述べた本発明の二次変性ブロック共重合体である成分（I）及びアスファルト（以下、しばしば成分（IX）と称する）を配合することにより、または、成分（I-1）、成分（III）及び成分（IX）を配合することにより、本発明のアスファルト組成物が得られる。本発明のアスファルト組成物においては、二次変性ブロック共重合体中の官能基含有原子団〔X〕に結合している官能基又は二次変性剤（III）が、アスファルト中の官能基と反応性を有すると同時に、窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基が二次変性ブロック共重合体中又は一次変性ブロック共重合体と二次変性剤との反応物中に含まれるためこれらと粘着付与剤の極性基間での水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、軟化点、伸度、曲げ特性、骨材把握性が良好で、

114

高温貯蔵安定性に優れる。

本発明のアスファルト組成物において、成分（I）、或いは成分（I-1）が使用できるが、特に成分（I）或いは成分（I-1）のベースブロック共重合体として、

（A）ビニル芳香族炭化水素を主体とする1個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする1個の重合体ブロックBからなるブロック共重合体を基本骨格とするブロック共重合体 20～90重量%、好ましくは25～80重量%

（B）ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBからなるブロック共重合体を基本骨格とするブロック共重合体 80～10重量%、好ましくは75～20重量%

から成るベースブロック共重合体を使用すると、軟化点と相分離安定性のバランス性能に優れたアスファルト組成物を得ることができる。これらの分子量（GPCによる測定において、標準ポリスチレン換算でのピーク分子量）は、成分

（A）が3万～15万、好ましくは4万～14万、更に好ましくは5万～13万であり、成分（B）が10万～30万、好ましくは12万～28万、更に好ましくは14万～26万であることが、アスファルト組成物の軟化点と相分離安定性のバランス性能の点でとりわけ好ましい。

アスファルトである成分（IX）は、石油精製の際の副産

115

物（石油アスファルト）、または天然の産出物（天然アスファルト）として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したものなどを上げることができ、その主成分は瀝青（ピチューメン）と呼ばれるものである。具体的にはストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト、アスファルト乳剤などを使用することができる。これらは混合して使用しても良い。本発明において好ましいアスファルトは、針入度（JIS-K 2207によって測定）が30～300、好ましくは40～200、更に好ましくは45～150のストレートアスファルトである。本発明のアスファルト組成物において、成分（I）又は成分（I-1）の配合割合は、成分（IX）の100重量部に対して0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部、更に好ましくは3～20重量部である。

本発明のアスファルト組成物が、成分（I-1）、成分（IX）及び成分（III）を包含している場合、成分（III）の配合量は成分（IX）のアスファルト100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～5重量部、更に好ましくは0.1～5重量部、更に好ましくは0.2～3重量部、さらに好ましくは0.5～2重量部である。なお、成分（I）及び成分（IX）を包含するアスファルト組成物の場合、成分（IX）100重量部に対して、更に成

116

分 (I I I) を 0.1 ~ 5 重量部配合することができる。

本発明のアスファルト組成物において、必要により、硫黄を含む成分（以下、しばしば「成分 (X)」と称する）を配合することができる。成分 (X) として、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶製性硫黄、不活性硫黄などであり、その他に塩化硫黄、二硫化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄含有化合物などを使用することができる。また成分 (X) と併用して、架橋促進剤を使用することでき、スルフェンアミド系架橋促進剤、グアニジン系架橋促進剤、チウラム系架橋促進剤、アルデヒド・アミン系、アルデヒド・アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系、ザンテート系などが必要に応じた量使用される。架橋促進剤の具体例としては、ジフェニル・グアニジン、*n*-ブチルアルデヒド・アニル縮合品、ヘキサメチレン・テトラミン、2-メルカプトベンゾチアゾール、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド、チオカルバニリド、テトラメチルチウラム・モノスルフィド、ジメチル・ジチオカルバミン酸ナトリウム、イソプロピル・キサントゲン酸亜鉛などが挙げられる。成分 (X) の中の硫黄の量は、成分 (I X) の 100 重量部に対して、0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.05 ~ 5 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 2 重量部である。また架橋促進剤を使用する場

117

合、その使用量は、成分（IX）の100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部、更に好ましくは0.1～2重量部である。

また本発明のアスファルト組成物には、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤としては前述のシランカップリング剤が使用でき、その配合量は、成分（IX）の100重量部に対して、通常0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、更に好ましくは0.1～5重量部である。

更に、本発明のアスファルト組成物には、骨材把握性の点から必要に応じてアニオン系、カチオン系及びノニオン系界面活性剤等を配合することができる。界面活性剤の具体例としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、モノアミン化合物、ジアミン化合物、ポリアミン化合物、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイド共重合オリゴマーなどが挙げられる。その他、酸性有機リン酸化合物、酸性有機リン酸化合物と無機リン酸化合物との混合物、多価カルボン酸又はその無水物、脂肪族リン酸エステル、ステアリルフォスフェート等の高級アルコールのリン酸エステル、高級アルコールとリン酸化アルコールとの混合物、没食子酸又はその誘導体、トール油脂酸又はその誘導体、ポリアルキレンポリアミンと脂肪酸の縮合物、液状エポキシ、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロ

118

ピレン、無水マレイン酸グラフト変性SBS（スチレンーブタジエンブロック共重合体）、無水マレイン酸グラフト変性SEBS（スチレンーエチレン／ブチレンブロック共重合体）、無水マレイン酸グラフト変性SEPS（スチレンーエチレン／プロピレンブロック共重合体）などを使用することができる。

本発明のアスファルト組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、無機充填材である成分（VI）やその他無機充填材、有機充填材、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤である成分（VII）、粘着付与剤である成分（VIII）、酸化防止剤等の安定剤、有機過酸化物やフェノール樹脂二次変性剤等の加硫剤、ペルオキシ架橋用助剤、多官能性ビニルモノマー、その他前述の各種添加剤が添加できる。必要により、成分（II）を添加しても良い。

本発明のアスファルト組成物は、軟化点、伸度、曲げ特性、骨材把握性が良好で、高温貯蔵安定性に優れたアスファルト組成物が得られ、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く利用できる。

本発明のアスファルト組成物は、高温貯蔵安定性、伸度、低温曲げ特性、骨材把握性に優れる点を生かして交通量の多い道路、高速道路、交差点やカーブ地点などの自動車の過重

119

がかかりやすい道路などの排水性舗装道路におけるバインダーとして好適に利用できる。

本発明の排水性舗装道路は、道路と、その上に形成された、複数の排水用空隙を有する排水性舗装層を包含する排水性舗装道路であって、該排水性舗装層は複数の骨材とバインダーからなり、該バインダーは本発明のアスファルト組成物からなる。

本発明のアスファルト組成物をバインダーとして利用した排水性舗装道路は、耐わだち掘れ性、透水性、交通騒音低減性、低温時にひび割れしにくいなどの低温特性に優れる。

通常のアスファルト舗装道路は、適当な粒度分布を有する粗骨材（碎石）、細骨材（砂、砕砂、石粉）等の混合物にバインダーを加熱状態（温度は、通常150～210℃）で混合したアスファルト混合物（バインダーの量は5.3～6.5%、好ましくは5.5～6%）を敷き均し、ローラー等で転圧して施工される。

本発明の排水性舗装道路は、適当な粒度分布を有する粗骨材（碎石）、細骨材（砂、砕砂、石粉）等の混合物にバインダーとして本発明のアスファルト組成物を加熱状態（温度は、通常150～210℃）で混合したアスファルト混合物（バインダーの量は4.5～5.5%、好ましくは4.7～5.3%）を敷き均し、ローラー等で転圧して施工される。本発明の排水性舗装道路は降雨時の滞水防止のための排水性、連

120

続した水膜の除去による走行安全性の確保、エンジン音やタイヤと路面との接触にからむ騒音等の交通騒音低減などの機能を発揮させるために、通常のアスファルト混合物に比較して非常に多くの連続した空隙を有する配合となっている。なお、空隙率は、骨材の大きさ（粒径）、及び骨材とアスファルトの混合比を制御することにより所望の値を得ることができる。本発明のアスファルト組成物は、排水性舗装層の空隙率が好ましくは5～35%、さらに好ましくは10～30%、更に好ましくは12～28%である。

アスファルト空隙率は次の式で定義される。

$$\begin{aligned} & \text{アスファルト空隙率（\%）} \\ & = \frac{V_v}{V} \times 100 = \left(1 - \frac{\rho_m}{D}\right) \times 100 \end{aligned}$$

（式中、 ρ_m はアスファルト混合物の密度（ g/cm^3 ）を表し、 V はアスファルト混合物の体積（ g/cm^3 ）を表し、 V_v はアスファルト混合物の空隙体積（ cm^3 ）を表し、 D はアスファルト混合物の理論最大密度（ g/cm^3 ）を表す。）

1 2 1

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

1. ブロック共重合体又はその水添物の特性

(1) スチレン含有量

紫外線分光光度計（日本国日立製作所製、UV 200）を用いて、262 nmの吸収強度より算出した。

(2) スチレンブロック率

ブロック共重合体の所定量（30～50 mg）を精秤して約10 mlのクロロホルムに添加し、これに四酸化オスミウム（触媒）とターシャリーブチルハイドロパーオキシド（酸化剤）とを添加し、100℃で20分間煮沸することにより、ブロック共重合体を酸化分解した。得られた反応混合物にメタノール200 mlを添加し、ポリスチレンを沈殿させた。沈殿物を（11G4、日本国柴田科学器械工業（株）製）で濾過し、ポリスチレンからなる濾過残渣物を得、得られたポリスチレンの重量を測定した。スチレンブロック率（重量％）は、次の式から算出した。

スチレンブロック率（重量％）＝（濾過残渣物の重量／上記所定量のブロック共重合体中のスチレン単量体単位の総重量）×100

1 2 2

(3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置 (ドイツ国 B R U K E R 社製、D P X - 4 0 0) を用いて測定した。

(4) 重量平均分子量

G P C (装置 : 日本国島津製作所製 L C 1 0 、カラム : 日本国島津製作所製 S h i m p a c G P C 8 0 5 + G P C 8 0 4 + G P C 8 0 4 + G P C 8 0 3) で測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定は温度 3 5 ℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して求めた重量平均分子量である。

(5) 未変性ブロック共重合体の割合

テトラヒドロフラン 2 0 m l に変性ブロック共重合体 1 0 m g と重量平均分子量 8 0 0 0 の低分子量内部標準ポリスチレン 1 0 m g を含む試料溶液について、上記 (4) と同様の方法で G P C を行って得られたクロマトグラムから、標準ポリスチレンに対する変性ブロック共重合体の割合を求める。また、上記試料溶液について、米国デュポン社製の装置である Z o r b a x とシリカ系ゲルを充填剤としたカラムとを用いる以外は上記 (4) と同様の方法で G P C を行って得られたクロマトグラムから、標準ポリスチレンに対する変性プロ

1 2 3

ック共重合体の割合を求める。これら2つの割合の差をとることにより、シリカカラムへの吸着量が得られる。シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに変性した成分が吸着するので、未変性ブロック共重合体の割合は、シリカカラムへ吸着しなかったものの割合である。

2. 水添触媒の調製

水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

(1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス(η 5-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させ、水添触媒Iを得た。

(2) 水添触媒 I I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン2リットルを仕込み、ビス(η 5-シクロペンタジエニル)チタニウムジ- (p-トリル) 40ミリモルと分子量が約1,000の1,2-ポリブタジエン(1,2-ビニル結合量約85%) 150グラムを溶解した後、n-ブチルリチウム60ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で5日間反応させ、直ちにn-ブタノール40ミリモルを添加攪拌して水添触媒I Iを得、室温で保存した。

1 2 4

3. ブロック共重合体のリビングポリマーの調製

ポリマー 1（以下しばしば P-1 と呼ぶ）の調製：

攪拌機及びジャケット付きのオートクレーブを洗浄、乾燥、窒素置換し、予め精製したスチレン 10 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 wt %）を投入した。次いで n-ブチルリチウムとテトラメチルエチレンジアミン（ビニル化剤及びランダム化剤として働く）とをそれぞれ表 1 に記載された量だけ添加し、70℃で1時間重合した後、予め精製したブタジエン 80 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 wt %）を加えて70℃で1時間重合し、さらにスチレン 10 重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合することにより、ブロック共重合体のリビングポリマーであるポリマー 1（P-1）を得た。ポリマー 1 の特性を表 1 に示した。

ポリマー 2～ポリマー 23（以下しばしば、それぞれ P-2～P-23 と呼ぶ）の調製：

モノマーの仕込み量を変える以外はポリマー 1 と同様の方法により、表 1 に示した特性を有するブロック共重合体のリビングポリマーポリマー 2～ポリマー 23（以下しばしば、それぞれ P-2～P-23 と呼ぶ）を得た。

1 2 5

表 1

製造したリビングポリマー ポリマー番号	ポリマー構造	使用したnBuLi量 (g/モノマー100g)	スチレン含量 (wt %)	スチレンブロック率 (%)	ビニル結含量 (%)
P-1	A-B-A-Li	0.114	20	97	42
P-2	A-B-A-Li	0.105	19	94	36
P-3	A-B-A-Li	0.152	30	93	26
P-4	A-B-A-Li	0.183	20	95	65
P-5	A-B-A-Li	0.305	67	90	41
P-6	A-B-A-Li	0.040	18	96	45
P-7	A-B-A-Li	0.147	29	92	42
P-8	A-B-A-Li	0.147	19	97	36
P-9	A-B-A-Li	0.229	40	97	28
P-10	B-A-B-A-Li	0.229	29	92	42
P-11	A-B-Li	0.095	30	97	15
P-12	A-B-Li	0.229	30	97	36
P-13	A-B-A-Li	0.152	20	92	42
P-14	A-B-Li	0.183	30	96	15
P-15	A-B-Li	0.183	29	96	15
P-16	A-B-A-Li	0.057	35	96	15
P-17	B-Li	0.051	0	—	15
P-18	A-B-A-Li	0.076	30	96	17
P-19	A-B-A-Li	0.070	25	98	13
P-20	A-B-A-Li	0.083	30	95	15
P-21	A-B-A-Li	0.203	30	97	40
P-22	A-B-A-Li	0.199	32	97	38
P-23	A-B-A-Li	0.223	33	97	37

注：Aはスチレン単量体単位を主体とする重合体ブロックを表し、Bはブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを表し、Liはリチウムイオンを表す。

126

4. 一次変性ブロック共重合体及びその水添物の調製

上記のブロック共重合体のリビングポリマーの溶液中に、表2、表5、表8、表13、表15、表21、表23に示した所定量の一次変性剤を添加し、70℃で20分間反応させて一次変性ブロック共重合体を得た。

一次変性ブロック共重合体の水添物は、上記の一次変性ブロック共重合体の溶液に水添触媒I又はIIをTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を1時間行うことによって得た。

一次変性ブロック共重合体又はその水添物の溶液に、メタノールを重合に使用したn-ブチルリチウムに対して10倍モル添加し、その後炭酸水を添加してPHを8以下に調整した。

得られた一次変性ブロック共重合体又はその水添物の特性を表2、表5、表8、表13、表15、表21、表23に示した。

5. 二次変性ブロック共重合体の調製

上記で得られた一次変性ブロック共重合体又はその水添物に、二次変性剤を熔融混練法又は溶液法で反応させ、二次変性ブロック共重合体を得た。

熔融混練法の場合は、上記で得られた一次変性ブロック共重合体又はその水添物の溶液に安定剤としてオクタデシルー

127

3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100重量部に対して0.3重量部添加した後、加熱により溶媒を留去した。得られた一次変性ブロック共重合体又はその水添物に所定量(表2、表5、表8、表13、表15、表21、表23に示す)の二次変性剤をブレンドし、30mmφ二軸押出機で220℃、スクリー回転数100rpmで熔融混練して反応させた。

溶液法の場合は、一次変性ブロック共重合体又はその水添物の溶液に、メタノールを重合に使用した*n*-ブチルリチウムに対して10倍モル添加し、その後炭酸水を添加してpHを8以下に調整した後、その溶液に所定量(表2、表5、表8、表13、表15、表21、表23に示す)の二次変性剤を添加して約60℃で30分間反応させた。その後安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートをブロック共重合体100重量部に対して0.3重量部添加した後、加熱により溶媒を留去した。

得られた二次変性ブロック共重合体の特性を表2、表5、表8、表13、表15、表21、表23に示した。

6. 実施例で用いられる一次変性剤(M1~M5)と二次変性剤(D1、D2)と、得られる一次変性ブロック共重合体の構造及び二次変性ブロック共重合体の構造との関係は次の

128

通りである。

一次変性剤 (M 1 ~ M 5) と構造の関係 :

M 1 : 式 (8) において、 C^2 が式 (d - 1) の単位と式 (e - 1) の単位であり、 D^2 が式 (f - 1) の単位である構造を有する一次変性ブロック共重合体を得られる。

M 2 : 式 (6) 又は式 (7) において、 A^2 が式 (a - 1) の単位と式 (b - 1) の単位であり、 B^2 が式 (c - 1) の単位である構造を有する一次変性ブロック共重合体を得られる。

M 3 : 式 (10) において、 E^2 が式 (g - 1) の単位であり、 F^2 が式 (h - 1) の単位と式 (i - 1) の単位と式 (j - 1) の単位である構造を有する一次変性ブロック共重合体を得られる。

M 4 : 式 (9) において、 C^2 が式 (d - 1) の単位と式 (e - 1) の単位であり、 D^2 が式 (f - 1) の単位である構造を有する一次変性ブロック共重合体を得られる。

M 5 : 式 (10) において、 E^2 が式 (g - 1) の単位であり、 F^2 が式 (h - 1) の単位である構造を有する一次変性ブロック共重合体を得られる。

二次変性剤 (D 1 、 D 2) と構造の関係 :

D 1 : 上記の一次変性剤 (M 1 ~ M 5) のいずれかを用いて

129

一次変性した後に D 1 を用いて二次変性すると、X¹ が式 (n) の単位である構造を有する二次変性ブロック共重合体を得られる。

D 2 : 上記の一次変性剤 (M 1 ~ M 5) のいずれかを用いて一次変性した後に D 2 を用いて二次変性すると、X¹ が式 (p) の単位である構造を有する二次変性ブロック共重合体を得られる。

熱可塑性樹脂組成物の実施例及び比較例

(1) 変性ブロック共重合体

使用した変性ブロック共重合体を表 2 に示した。

1 3 0

表 2

	ブロック共重合体	一次変性		水添		分子量 Mw(万)	二次変性	
		一次変性剤 (mol/Li)	未変性の割合 (wt %)	水添触媒	水添率 (%)		二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
1P-1	P-1	M1 (1.0)	20	I	98	8.0	-	-
1P-2	P-2	無し	-	II	98	8.7	-	-
1P-3	P-3	M2 (0.25)	10	II	98	14.1	-	-
1P-4	P-4	M3 (1.0)	20	I	98	10.3	-	-
1P-5	P-5	M2 (0.25)	25	I	98	7.4	-	-
1P-6	P-1	M1 (1.0)	25	I	55	8.0	-	-
1P-7	P-1	M1 (1.0)	20	-	0	8.0	-	-
1P-8	P-6	M1 (1.0)	30	II	98	23.0	-	-
2P-1	1P-1	-	-	-	-	-	D1 (2.1)	溶融湿練法
2P-2	1P-1	-	-	-	-	-	D2 (3.5)	溶融湿練法
2P-3	1P-1/1P-5 (50/50)	-	-	-	-	-	D2 (0.7)	溶融湿練法
2P-4	1P-4	-	-	-	-	-	D1 (1.5)	溶融湿練法
2P-5	1P-8	-	-	-	-	-	D1 (1.5)	溶融湿練法

一次変性剤 M1: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン
M2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン
M3: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

二次変性剤 D1: 無水マレイン酸
D2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

131

(2) 熱可塑性樹脂

PET : 日本国三井化学製三井ペット SA 135

ポリアミド : ナイロン 6 (日本国東レ製アミラン CM 10
17)

(3) 物性測定

曲げ弾性率 (MPa) : ASTM-D790 に準拠した。

ノッチ付き Izod 衝撃強度 (J/m) : JIS K-7
110 に準拠した。

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6

表 3 に示した配合処方に従って、所定量の熱可塑性樹脂、一次変性ブロック共重合体又は未変性ブロック共重合体、及び二次変性剤をドライブレンドし、さらに安定剤として 2-*t*-アミル-6-[1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-*t*-アミノフェニルアクリレートをブレンド物 100 重量部に対して 0.3 重量部添加し、30mmφ二軸押出機で PET の場合は 250℃、ポリアミドの場合は 260℃で、スクリュウ回転数 250rpm で熔融混練して樹脂組成物を得た。得られた組成物の物性を表 3 に示した。

1 3 2

表 3

	配合 (重量部)			曲げ弾性率 (MPa)	Izod衝撃強度 (J/m)
	官能基含有樹脂	ブロック共重合体	二次変性剤 * 1		
実施例 1	PET 80	1P-1 20	D1 0.06	1310	745
実施例 2	PET 80	1P-1 20	D2 0.14	1400	588
実施例 3	PET 80	1P-3 20	D1 0.05	1600	686
実施例 4	PET 80	1P-1 10	D2 0.05	1650	569
実施例 5	PET 70	1P-5 30	D1 5.0	1740	480
実施例 6	PET 80	1P-6 20	D1 0.06	1300	784
実施例 7	PET 80	1P-7 20	D2 0.14	1150	686
実施例 8	ポリアミド 80	1P-8 20	D1 0.3	1610	360
比較例 1	PET 80	1P-1 20	-	1370	78
比較例 2	PET 80	1P-3 20	-	1600	39
比較例 3	PET 80	1P-2 20	-	均一性の良好な試験片得られず	
比較例 4	PET 80	1P-2 20	D2 0.11	均一性の良好な試験片得られず	
比較例 5	PET 100	-	-	2330	20
比較例 6	ポリアミド 80	1P-8 20	-	1900	70

* 1: 二次変性剤 D1: 無水マレイン酸、D2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

133

実施例 9 ～ 13、比較例 7、8

二次変性ブロック共重合体又は未変性ブロック共重合体を用い、表 4 に示した配合処方に従って実施例 1 ～ 8 と同様の方法で樹脂組成物を得た。組成物の組成、及び物性を表 4 に示した。なお、表 4 の比較例 7 と比較例 8 のところに記載される「P-2/D2 (1.2 mol/Li)」は、「ポリマー P-2 と二次変性剤 D2 の混合物で、D2 の濃度が、ポリマー P-2 の製造時に添加したブチルリチウム 1 モル当たり 1.2 モルであるもの」を意味する。

1 3 4

表 4

	配合 (重量部)			曲げ弾性率 (MPa)	I z o d 衝撃強度 (J/m)
	官能基含有樹脂	ブロック共重合体	二次変性剤 * 1		
実施例 9	PET 80	2P-1 20	-	1340	510
実施例 10	PET 80	2P-2 20	-	1440	450
実施例 11	PET 80	2P-3 20	D2 1.0	1680	400
実施例 12	ポリアミド 80	2P-4 20	-	1650	510
実施例 13	ポリアミド 80	2P-5 20	-	1640	540
比較例 7	PET 80	P-2/D2 (1.2mol/Li) 20	-	均一性の良好なサンプル得られず	
比較例 8	ポリアミド 80	P-2/D2 (1.2mol/Li) 20	-	1550	63

* 1 : 二次変性剤 D2 : テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサ

135

実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 ～ 8 の結果から、本発明の官能基含有ブロック共重合体は、熱可塑性樹脂の衝撃強度改良に効果を有することがわかる。

難燃性重合体組成物の実施例及び比較例

(1) ブロック共重合体

使用した変性ブロック共重合体を表 5 に示した。

1 3 6

表 5

	ブロック共重合体	一次変性		水添		分子量 Mw (万)	二次変性	
		一次変性剤 (mol/Li)	未変性の割合 (wt %)	水添触媒	水添率 (%)		二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
1P-9	P-7	M1 (1.0)	20	I	98	6.2	-	-
1P-10	P-7	無し	-	I	98	6.0	-	-
1P-11	P-7	M1 (1.0)	25	I	80	6.2	-	-
1P-12	P-8	M2 (0.25)	30	II	98	13.2	-	-
1P-13	P-9	M3 (1.0)	25	I	98	9.8	-	-
1P-14	P-9	SiCl ₄ (0.25)	-	I	98	10.5	-	-
2P-6	1P-9	-	-	-	-	-	D1 (2.1)	溶解混練法
2P-7	1P-12	-	-	-	-	-	D2 (0.9)	溶解混練法
2P-8	1P-9/1P-12 (50/50)	-	-	-	-	-	D2 (3.5)	溶解混練法

一次変性剤 M1: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
M2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン
M3: γ-グリシドキシプロピルトリメチシラン
二次変性剤 D1: 無水マレイン酸
D2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

137

(2) 無機難燃剤

X-1 : 高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシウム
(日本国協和化学(株)製キスマ5A)

X-2 : 未処理の水酸化マグネシウム(日本国協和化学
(株)製キスマ5)

(3) オレフィン系重合体

ポリプロピレン モンテルSDK社製PM801A

(4) 物性測定

引張特性 : JIS K7210に準拠し、破断強度(MPa)及び破断伸び(%)を測定した。

酸素指数(O.I.) : JIS K7201に従って測定した。酸素指数とは、円筒中にサンプルとN₂とO₂の混合気体を入れてサンプルを燃焼させた際に、サンプルが3分以上継続して燃焼するのに必要な酸素濃度のことである。酸素指数が高いほど、難燃性が高い。酸素指数を測定し、下記の基準で、◎、○、×の3段階で評価した。

◎ : 28%以上

○ : 24%以上28%未満

× : 24%未満

実施例14～21、比較例9～11

表6に示した配合処方に従って、一次変性ブロック共重合体の水添物100重量部に対し、所定量の無機難燃剤、二次

138

変性剤、及びポリプロピレン、さらに安定剤として2-tert-アミル-6-[1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-tert-アミノフェニルアクリレート0.3重量部添加し、30mmφ二軸押出機を用いて220℃で熔融混練して難燃性重合体組成物のペレットを得た。得られたペレットを射出成形して物性評価用の試験片を作製した。組成物の物性を表6に示した。

1 3 9

表 6

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 10	比較例 11
ブロック共重合体 (重量部)	1P-9 100	1P-9 100	1P-9 100	1P-9 100	1P-9 100	1P-11 100	1P-12 100	1P-13 100	1P-10 100	1P-14 100
無機燐燃剤 (重量部) *1	X-1 300	X-1 100	X-1 600	X-1 300	X-1 100	X-2 300	X-1 300	X-2 300	X-1 300	X-2 300
二次変性剤 (重量部) *2	D-1 0.5	D-1 0.5	D-1 0.5	-	D-1 2.0	D-2 4.0	D-2 1.0	D-2 2.5	D-1 0.5	D-2 2.5
ポリプロピレン (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	50	100	50
破断強度 (MPa)	11	12	9	10	14	10	9	11	8	9
破断伸び (%)	350	400	290	320	360	310	420	290	210	200
酸素指数 (%)	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎

* 1 : 無機燐燃剤

X-1 : 高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシウム

X-2 : 未処理の水酸化マグネシウム

* 2 : 二次変性剤

D-1 : 無水マレイン酸

D-2 : テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

140

実施例 22 ～ 24、比較例 12

二次変性ブロック共重合体を用い、表 7 に示した配合処方に従って実施例 14 ～ 21 と同様の方法で難燃性重合体組成物を得た。組成物の組成、及び物性を表 7 に示した。なお、表 7 の比較例 12 のところに記載される「1P-10/D1 (2.1 mol/Li)」は、「ポリマー 1P-10 と二次変性剤 D1 の混合物で、D1 の濃度が、ポリマー 1P-10 の製造時に添加したブチルリチウム 1 モル当たり 2.1 モルであるもの」を意味する。

1 4 1

表 7

	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	比較例 1 2
ブロック共重合体 (重量部)	2 P - 6 1 0 0	2 P - 7 1 0 0	2 P - 8 1 0 0	1 P - 1 0 / D 1 (2. 1 m o l / L i) 1 0 0
無機難燃剤 * 1 (重量部)	X - 1 3 0 0	X - 1 3 0 0	X - 1 3 0 0	X - 1 3 0 0
ポリプロピレン (重量部)	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
破断強度 (M P a)	1 2	1 0	1 2	7
破断伸び (%)	3 6 0	4 1 0	4 0 0	2 2 0
酸素指数 (%)	◎	◎	◎	◎

* 1 : 無機難燃剤 X - 1 : 高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシウム

142

実施例 14～24 及び比較例 9～12 の結果から、本発明の難燃性重合体組成物は、難燃性に優れるとともに、燃焼した場合にもハロゲンガス等の有毒ガスの発生が無く、さらに機械物性のバランスに優れており、機器内配線や自動車用ハーネス等の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に適している。

表面保護用粘着フィルムの実施例及び比較例

(1) ブロック共重合体

使用した変性ブロック共重合体を表 8 に示した。

1 4 3

表 8

	ブロック重合体	一次変性		水添		分子量 Mw (万)	二次変性	
		一次変性剤 (mol/Li)	未変性の割合 (wt%)	水添触媒	水添率 (%)		二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
1P-15	P-2 *1	M1 (1.0)	20	I	98	6.5	-	-
1P-16	P-2 *1	無し	-	I	98	6.4	-	-
1P-17	P-2 *1	M1 (1.0)	25	I	60	6.7	-	-
1P-18	P-10	M2 (0.25)	25	II	98	13.2	-	-
1P-19	P-10	M2 (0.25)	20	-	0	13.5	-	-
1P-20	P-9	M3 (1.0)	25	I	98	9.8	-	-
1P-21	P-9	SiCl ₄ (0.25)	-	I	98	10.5	-	-
2P-9	1P-15	-	-	-	-	-	D1 (2.1)	溶融混練法
2P-10	1P-18	-	-	-	-	-	D2 (0.9)	溶融混練法
2P-11	1P-15/1P-18 (50/50)	-	-	-	-	-	D2 (3.5)	溶融混練法

* 1) P-2 と同様のリビングポリマーであるが、スチレンブロック率が 97 % のものを使用した。

一次変性剤 M1: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン
M2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン
M3: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
二次変性剤 D1: 無水マレイン酸
D2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

144

(2) 物性測定

表面保護用粘着フィルムの物性測定は、下記の方法で得られた粘着剤組成物を熔融状態に取り出し、厚さ100 μ mの樹脂フィルムに厚さ15 μ mになるようにコーティングして粘着フィルムを作製し、投錨力、粘着力、及び貼り付け後の糊残りを下記の方法で測定した。

投錨力 (g / 20 mm) : 幅20 mmのフィルムを糊面どうしで圧着後、20℃×65%相対湿度 (RH) で、引き剥がし速度200 mm / minで180度引き剥がし試験を行った。

粘着力 (g / 25 mm) : 幅25 mmのSUS304ステンレス板にフィルムを貼り付け、20℃×65%相対湿度 (RH) で、引き剥がし速度200 mm / minで180度引き剥がし試験を行った。

貼り付け後の糊残り : SUS304ステンレス板にフィルムを貼り付け、40℃中に6ヶ月放置後、20℃×65%相対湿度中で糊残りの有無を観察した。

実施例25～29、比較例13、14

表9に示した配合処方に従って、一次変性ブロック共重合体又はその水添物100重量部に対し、所定量の粘着付与材、及び二次変性剤、さらに安定剤として2-*t*-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニ

145

ル) エチル] - 4 - t - アミノフェニルアクリレートと 0.3 重量部配合し、攪拌機付き容器で 180℃×2 時間熔融混練し、粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物とポリエチレンフィルムを用いて粘着フィルムを作製し、物性測定を行った。配合組成及び物性を表 9 に示した。

1 4 6

表 9

	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	比較例 1 3	比較例 1 4
粘着剤成分 (重量部)							
ブロック共重合体	1P-15 (100)	1P-17 (100)	1P-18 (100)	1P-19 (100)	1P-20 (100)	1P-16 (100)	1P-21 (100)
粘着付与剤 * 1	N 1 (40)	N 2 (30)	N 1 (40)	N 2 (55)	N 1 (80)	N 1 (40)	N 1 (80)
二次変性剤 * 2	D 1 (0.5)	D 2 (0.5)	D 1 (1.0)	D 2 (5.0)	D 1 (0.5)	D 1 (0.5)	D 1 (0.5)
樹脂 フィルム	ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)	ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)	ポリエチレン (密度0.92 MI=3.9)	ポリエチレン (密度0.92 MI=3.9)	ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)	ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)	ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)
投磁力 (g/20mm)	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	1400	1500
粘着力 (g/25mm)	250	290	170	190	150	120	100
貼り付け後の糊残り	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり

* 1 粘着付与剤 N 1 : クリアロン P 1 0 5 (日本国ヤスハラケミカル製)

N 2 : アルコン M 1 0 0 (日本国荒川化学製)

* 2 二次変性剤 D 1 : 無水マレイン酸

D 2 : テトラグリスジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

147

実施例 30 ～ 34、比較例 15、16

表 10 に示した配合処方に従って、実施例 25 ～ 29 と同様の方法で粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物と PET フィルムを用いて粘着フィルムを作製し、物性測定を行った。配合組成及び物性を表 10 に示した。

148

表10

	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	比較例15	比較例16
粘着剤成分 (重量部)							
ブロック共重合体	1P-15(100)	1P-17(100)	1P-18(100)	1P-19(100)	1P-20(100)	1P-16(100)	1P-21(100)
粘着付与剤 *1	N1 (40)	N2 (30)	N1 (40)	N2 (55)	N1 (80)	N1 (40)	N1 (80)
二次変性剤 *2	D1 (0.5)	D2 (0.5)	D1 (1.0)	D2 (5.0)	D1 (0.5)	D1 (0.5)	D1 (0.5)
樹脂フィルム	PET (IV0.82)	PET (IV0.82)	PET (IV0.73)	PET (IV0.73)	PET (IV0.82)	PET (IV0.82)	PET (IV0.82)
投錨力 (g/20mm)	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	1500	1600
粘着力 (g/25mm)	260	280	170	190	160	120	120
貼り付け後の糊残り	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり

*1 粘着付与剤 N1: クリアロンP105 (日本国ヤスハラケミカル製)

N2: アルコンM100 (日本国荒川化学製)

*2 二次変性剤 D1: 無水マレイン酸

D2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサ

149

実施例 35 ～ 38、比較例 17

表 11 に示した配合処方に従って、二次変性ブロック共重合体を用いて実施例 25 ～ 29 と同様の方法で粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物とポリオレフィンフィルムを用いて粘着フィルムを作製し、物性測定を行った。配合組成及び物性を表 11 に示した。なお、表 11 の比較例 17 のところに記載される「1P-16/D1 (2.1 mol/Li)」は、「ポリマー 1P-16 と二次変性剤 D1 の混合物で、D1 の濃度が、ポリマー 1P-16 の製造時に添加したブチルリチウム 1 モル当たり 2.1 モルであるもの」を意味する。

150

表11

	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	比較例17
粘着剤成分 (重量部) ブロッック共重合体 粘着付与剤	2P-9 (100) N1 (40) ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)	2P-10 (100) N1 (40) ポリエチレン (密度0.92 MI=3.9)	2P-11 (100) N1 (40) ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)	2P-9 (100) N1 (40) ポリプロピレン (密度0.90 MI=7.0)	1P-16/D1 (2.1mol/Li) (100) N1 (40) ポリエチレン (密度0.96 MI=1.5)
樹脂フィルム					
投与力 (g/20mm)	>2000	>2000	>2000	>2000	1400
粘着力 (g/25mm)	270	180	200	260	140
貼り付け後の糊残り	なし	なし	なし	なし	あり

151

実施例 39 ～ 41、比較例 18

表 12 に示した配合処方に従って、実施例 30 ～ 34 と同様の方法で粘着剤組成物を得た。得られた粘着剤組成物と PET フィルムを用いて粘着フィルムを作製し、物性測定を行った。配合組成及び物性を表 12 に示した。なお、表 12 の比較例 18 のところに記載される「1P-16/D1 (2.1 mol/Li)」は、「ポリマー 1P-16 と二次変性剤 D1 の混合物で、D1 の濃度が、ポリマー 1P-16 の製造時に添加したブチルリチウム 1 モル当たり 2.1 モルであるもの」を意味する。

152

表12

	実施例 39	実施例 40	実施例 41	比較例 18
粘着剤成分 (重量部) ブロック共重合体 粘着付与剤	2P-9 (100) N1 (40)	2P-10 (100) N1 (40)	2P-11 (100) N1 (40)	1P-16/D1 (2.1mol/Li) (100) N1 (40)
樹脂フィルム	PET (IV0.82)	PET (IV0.73)	PET (IV0.82)	PET (IV0.82)
投錨力 (g/20mm)	>2000	>2000	>2000	1600
粘着力 (g/25mm)	270	190	220	130
貼り付け後の糊残り	なし	なし	なし	あり

153

実施例 25 ～ 41、比較例 13 ～ 18 から、本発明の表面保護用粘着フィルムは、投錨力及び粘着力に優れ、かつ長期間保存後でも糊残りが生じないことがわかる。

9. 粘接着性組成物実施例

(1) ブロック共重合体

使用した変性ブロック共重合体を表 13 に示した。

表 13

	ブロック 共重合体	一次変性		水添		分子量 (万)	二次変性	
		一次変性剤 (mol/Li)	未変性の割合 (wt%)	水添触媒	水添率 (%)		二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
1P-22	P-11	M2 (0.7)	35	-	0	6.0 (約45%) 19.5 (約55%)	-	-
1P-23	P-11	SiCl ₄ (0.25)	-	-	0	6.0 (約35%) 19.5 (約65%)	-	-
1P-24	P-12	M2 (2.5)	20	I	46	9.0	-	-
1P-25	P-13	M1 (1.0)	10	II	98	6.0	-	-
2P-12	1P-25	-	-	-	-	-	D1 (2.1)	溶液法
一次変性								
二次変性								

一次変性剤 M1: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
M2: テトラゲルシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン
二次変性剤 D1: 無水マレイン酸

155

(2) 粘接着性組成物の物性測定

a. 軟化点

J I S - K 2 2 0 7 (リング & ボール法) に準じて測定した。

また、熔融状態で得られた製造直後の粘接着性組成物を、アプリケーションでポリエステルフィルムに $50\mu\text{m}$ 厚になるようコーティングして粘接着テープサンプルを作製し、特性を以下の方法で測定した。

b. 粘着力 ($\text{g} / 10\text{mm}$) : 25mm 幅の試料をステンレス板に貼り付け、 $20^\circ\text{C} \times 65\%$ 相対湿度 (RH) で、引き剥がし速度 $300\text{mm} / \text{min}$ で 180° 引き剥がし試験を行い、 10mm 幅に換算した。

c. 保持力 (分) : J I S Z - 1 5 2 4 に準じて、ステンレス板に $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ の面積が接するように粘接着テープを貼り付け、 60°C で 1kg の荷重を与えてテープがずり落ちるまでの時間を測定した。

d. 剥離強度 : 厚さ約 100μ のサンプルを、支持板上に 150°C で5分予熱後、同温度で5分間加圧 (荷重 $1\text{kg} / \text{cm}^2$) して接着し、J I S K 6 8 5 4 の剥離試験に準拠した方法で剥離強度を測定した。剥離速度は $200\text{mm} / \text{min}$ で測定した。

実施例 42 ~ 45、比較例 19

156

表14に示した配合処方に従って、一次変性ブロック共重合体又は二次変性ブロック共重合体100重量部に対し、粘着付与剤、軟化剤としてダイアナプロセスオイルPW90（日本国出光興産製）、二次変性剤を配合し、さらに安定剤として2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルペンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（1重量部配合し、攪拌機付き容器で180℃×2時間溶融混練して粘接着性組成物を得た。配合組成及び物性を表14に示した。

実施例46

表14に示した配合処方に従って、二次変性ブロック共重合体を用いて実施例42～45と同様の方法で粘接着性組成物を得た。配合組成及び物性を表14に示した。

1 5 7

表 1 4

	ブロック共重合体		粘着付与剤 (注 1)		二次変性剤		軟化点 (°C)	粘着力 (g f/10mm)	保持力 (分)
	種類	配合量	種類	配合量	種類 (注 2)	配合量 (注 3)			
実施例 4 2	1 P-2 2	1 0 0	粘着付与剤 1	2 5 0	二次変性剤 1	0. 5	9 8	1 9 8 0	1 5
比較例 1 9	1 P-2 3	1 0 0	粘着付与剤 1	2 5 0	二次変性剤 1	0. 5	7 8	1 4 5 0	7
実施例 4 3	1 P-2 2	1 0 0	粘着付与剤 1	2 5 0	二次変性剤 2	0. 5	1 0 0	2 0 1 0	1 8
実施例 4 4	1 P-2 4	1 0 0	粘着付与剤 2	2 5 0	二次変性剤 2	2	1 0 0	2 0 2 0	2 4
実施例 4 5	1 P-2 5	1 0 0	粘着付与剤 2	2 5 0	二次変性剤 2	2	9 8	1 7 6 0	3 0
実施例 4 6	2 P-1 2	1 0 0	粘着付与剤 2	3 0 0	(注 4)	(注 4)	1 0 3	1 9 3 0	3 5

(注 1) 粘着付与剤 1 : 脂環族系石油樹脂 (アルコン M 1 0 0、日本国荒川化学製)

粘着付与剤 2 : 完全水添テルペン系石油樹脂 (クリアロン P 1 0 5、日本国ヤスハラケミカル製)

(注 2) 二次変性剤 1 : 無水マレイン酸

二次変性剤 2 : 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物

(注 3) ブロック共重合体 1 0 0 重量部に対する配合量

(注 4) ポリマー 4 に、該ブロック共重合体に結合する官能基 1 当量あたり 2 モルの無水マレイン酸を二次変性剤として
予め溶融混練法で反応

1 5 8

1 0 . アスファルト組成物の実施例

(1) ブロック共重合体

使用した変性ブロック共重合体を表 1 5 に示した。

159

表15

	ブロック 共重合体	一次変性		水添		分子量 Mw (万)	二次変性	
		一次変性剤 (mol/Li)	未変性の割合 (wt %)	水添触媒	水添率 (%)		二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
一次変性	1P-26	M3 (1.0)	24	-	0	13.4	-	-
	1P-27	M2 (1.0)	23	-	0	13.6	-	-
	1P-28	M2 (1.0)	23	I	95	14	-	-
	1P-29	M4 (1.0)	20	-	0	16	-	-
	1P-30	無し	-	-	0	-	-	-
	1P-31	無し	-	-	0	18	-	-
	1P-32	M1 (1.0)	15	-	0	12	-	-
	1P-33	M1 (1.0)	25	-	0	13	-	-
	1P-34	M1 (1.0)	32	-	0	11	-	-
	2P-13	-	-	-	-	-	D1 (2.1)	溶融湿練法
二次変性	2P-14	-	-	-	-	-	D1 (3.5)	溶液法
	2P-15	-	-	-	-	-	D1 (1.0)	溶融湿練法
	2P-16	-	-	-	-	-	D1 (1.0)	溶融湿練法

一次変性剤 M1: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
M2: テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサ
M3: ギーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン
M4: Nメチルピロリドン

二次変性剤 D1: 無水マレイン酸

160

(2) アスファルト組成物の物性測定

a. 軟化点

J I S - K 2 2 0 7 (リング & ボール法) に準じて測定した。

b. 熔融粘度

1 8 0 ℃ でブルックフィールド型粘度計により測定した。

c. 針入度

J I S - K 2 2 0 7 に準じ、恒温水浴内で 2 5 ℃ に保った試料に規定の針が 5 秒間に進入する長さを測定した。

d. 伸度

J I S - K 2 2 0 7 に準じ、試料を型枠に流し込み、規定の形状にした後、恒温水浴内で 4 ℃ に保ち、次に試料を 5 c m / m i n . で引っ張ったとき、試料が切れるまでに伸びた距離を測定した。

e. 接着強さ

帆布にトルエンに溶かしたアスファルト組成物をコーターで塗布し、室温乾燥 1 時間、7 0 ℃ オープンで 7 分間乾燥させ、完全にトルエンを蒸発させた。次に、アスファルト組成物を塗布した帆布を、被着体である表面が平滑な御影石と共に 7 0 ℃ オープンに 1 時間入れ、取り出し後速やかに荷重 1 k g のローラーで 2 回圧着した。そして 2 3 ℃ × 6 5 % 相対湿度 (R H) の恒温室で帆布と御影石の 1 8 0 度剥離試験を行った。

161

f. 低温曲げ特性

20 mm × 20 mm × 120 mm の型枠にアスファルト組成物を流し込み、余剰分をカットし、-10℃の低温槽に4時間以上養生後速やかに取り出し、スパン80 mm、積荷速度100 mm/min、2点支持中央積荷方式で曲げ応力及び曲げひずみ（降伏点までの変位量）を測定した。

g. 高温貯蔵安定性

アスファルト組成物作製直後、内径50 mm、高さ130 mmのアルミ缶にアスファルト組成物を上限まで流し込み、180℃オープン中に入れ、24時間後取り出し自然冷却させた。その後、下端から4 cm、上端から4 cmのアスファルト組成物を採取し、それぞれ上層部と下層部の軟化点を測定し、その軟化点差を高温貯蔵安定性の尺度とした。

(3) 排水性舗装混合物の特性

6号碎石（S-13碎石）（粒度範囲：13 mm～5 mm）を約85重量%、砕砂を約10重量%、石粉を約5重量%用い、空隙率が約20%になるように配合設計された骨材を混合して170℃で加熱し、これにバインダーとして加熱熔融したアスファルト組成物を5重量%添加して170℃で混合し、空隙率が約20%の排水性舗装混合物を作製して下記の特性を測定した。空隙率は、上記混合物の体積と重量から算出した値である。

a. カンタブロ試験（Cantabro Test）

162

カンタプロ試験は、アスファルト混合物の骨材飛散抵抗性を評価するための試験である。「舗装試験法便覧別冊（暫定試験方法）」（社団法人 日本道路協会発行（1988年））に記載されたカンタプロ試験方法に準じて測定した。養生温度は0℃。試験温度は18℃。

b. ホイールトラッキング試験（Wheel Tracking Test）

ホイールトラッキング試験は、アスファルト混合物の耐流動性を室内的に評価するための試験である。「舗装試験法便覧別冊（暫定試験方法）」（社団法人 日本道路協会発行（1988年））に記載されたホイールトラッキング試験方法に準じて測定した。具体的には、所定の大きさの試料の上を、所定の荷重を与えた小型のゴム車輪を繰り返し走行させ、その際の単位時間当たりの試料の変化量から動的安定度（DS）を求める。試験温度は 60 ± 0.5 ℃。

実施例47～49、比較例20～21

表16に示した配合処方に従って、750mlの金属缶にストレートアスファルト60～80〔日本石油（株）製〕を400g投入し、180℃のオイルバスに金属缶を十分に浸す。次に、熔融状態にして攪拌しているアスファルトの中に所定量のブロック共重合体と二次変性剤を少量ずつ投入する。完全投入後、5000rpmで90分間攪拌してアスファル

163

ト組成物を調製した。配合組成及び物性を表16に示した。
なお二次変性剤には1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物を用いた。また、実施例49及び比較例21においては、ストレートアスファルトとしてストレートアスファルト80-100〔日本国日本石油（株）製〕を使用した。

1 6 4

表 1 6

	実施例 4 7	実施例 4 8	実施例 4 9	比較例 2 0	比較例 2 1
使用したブロック共重合体	1 P-2 6	1 P-2 7	1 P-2 8	1 P-2 7	1 P-2 8
ブロック共重合体の配合量 (重量部)	8	8	8	8	8
アスファルトの配合量 (重量部)	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
二次変性剤の配合量 (重量部)	0. 5	0. 5	0. 5	0	0
軟化点 (°C)	1 0 2	1 0 3	1 0 2	1 0 1	9 9
溶融粘度 (cP)	2 7 0	2 8 0	2 5 0	2 8 0	2 4 0
針入度 (1/10mm)	4 8	4 7	4 8	4 7	4 9
伸 度 (cm)	4 7	4 6	4 0	5 0	3 5
接着強さ (gf/10mm)	5 7 0	5 8 0	5 4 0	2 6 0	2 5 0
低温曲げ応力 (kgf/cm ²)	4 4	4 6	4 2	3 4	3 2
高温貯蔵安定性	3 0	2 9	3 0	3 4	3 3
軟化点差 (°C)					

165

実施例 50、比較例 22、23

表 17 に示した配合処方に従って、実施例 47 と同様の方法によりアスファルト組成物を調製した。配合組成及び物性を表 17 に示した。

166

表17

	実施例50	比較例22	比較例23
使用したブロック共重合体	1P-29	1P-30	1P-31
ブロック共重合体の配合量(重量部)	8	8	8
アスファルトの配合量(重量部)	100	100	100
二次変性剤の配合量(重量部)	0.5	0	0.5
軟化点(°C)	75	55	53
熔融粘度(cP)	310	280	300
針入度(1/10mm)	52	58	60
伸度(cm)	45	47	50
接着強さ(gf/10mm)	310	180	60
低温曲げ応力(kgf/cm ²)	26	18	11
高温貯蔵安定性	軟化点差(°C)		
	27	29	25

167

実施例 5 1

二次変性剤として無水マレイン酸を2重量部使用する以外は実施例47と同じ方法でアスファルト組成物を得た。その特性を表18に示す。

実施例 5 2

ブロック共重合体に2P-13を用いる以外は実施例47と同じ方法でアスファルト組成物を得た。その特性を表18に示す。

実施例 5 3

ブロック共重合体に1P-31、ストレートアスファルト80-100及び二次変性剤として無水マレイン酸を用いる以外は実施例47と同じ方法でアスファルト組成物を得た。その特性を表18に示す。

実施例 5 4

ブロック共重合体に2P-14を用いる以外は実施例53と同じ方法でアスファルト組成物を得た。その特性を表18に示す。

実施例 5 5

二次変性剤としてトリレンジイソシアネートを用いる以外

168

は実施例 47 と同じ方法でアスファルト組成物を得た。その特性を表 18 に示す。

実施例 56

実施例 47 と同様の製造方法で、ストレートアスファルト 60-80〔日本石油（株）製〕100重量部、溶液法で変性した二次変性ブロック共重合体（2P-15）8重量部、硫黄（金華印微粉硫黄、日本国鶴見化学工業（株）製）0.1重量部からなるアスファルト組成物を得た。その特性を表 18 に示す。

1 6 9

表 18

	実施例 5 1	実施例 5 2	実施例 5 3	実施例 5 4	実施例 5 5	実施例 5 6
軟化点 (°C)	104	105	91	92	101	91
溶融粘度 (cP)	290	350	400	430	360	470
針入度 (1/10mm)	46	45	55	50	45	37
伸 度 (cm)	48	45	65	63	68	81
接着強さ (gf/10mm)	590	630	800	850	600	4130
低温曲げ応力 (kgf/cm ²) (-10°C)	47	51	55	58	45	11.5
高温貯蔵安定性	28	26	22	29	26	17
軟化点差 (°C)						

170

実施例 57

実施例 47 と同様の製造方法で、ストレートアスファルト 60 - 80 [日本石油 (株) 製] 100 重量部、溶液法で変性した二次変性ブロック共重合体 (2P - 16) 8 重量部からなるアスファルト組成物を得た。得られたアスファルト組成物の特性及びそのアスファルト組成物を配合した排水性舗装混合物の特性を表 19 に示す。

比較例 24

二次変性ブロック共重合体 (2P - 16) の代わりに変性剤を反応させなかった未変性ブロック共重合体 (P - 20) を使用する以外は実施例 57 と同様の方法でアスファルト組成物及び排水性舗装混合物を調製した。それらの特性を表 19 に示す。

表 1 9

		実施例 5 7	比較例 2 4
アスファルト組成物の配合組成	ブロック共重合体の配合量 (重量部)	8	8
	アスファルトの配合量 (重量部)	100	100
アスファルト組成物の特性	軟化点 (℃)	88	84
	溶解粘度 (cP)	360	390
	針入度 (1/10mm)	35	38
	伸度 (cm)	65	63
	低温曲げ特性 (-10℃)	9.7	6.7
	高温貯蔵安定性	71	48
	カンタブルプロ試験	20	25
排水性舗装混合物の特性	損失率 (%)	12	33
	動的安定度 (回/mm)	7600	6000

172

実施例 47～57、比較例 20～24 から、本発明のアスファルト組成物は、アスファルト特性バランスに優れ、高温貯蔵性にも優れることがわかる。

変性ブロック共重合体組成物の架橋物の実施例及び比較例

(1) ブロック共重合体

使用した変性ブロック共重合体を表 20 に示した。

尚、実施例 58 で使用した二次変性ブロック共重合体

(2P-17) は、P-21 のリビングポリマーに変性剤として 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (一次変性剤 M1) を重合に使用した n-ブチルリチウムに対して当モル反応 (一次変性) させた後、水添反応を行い、そのポリマー溶液に、該ポリマーに結合する官能基 1 当量あたり 1 モルの二次変性剤 D1 を添加して反応 (二次変性) させて得た。

比較例 25 で使用した一次変性ブロック共重合体 (1P-34) は、二次変性を行わない以外は上記 2P-17 と同様の方法で製造した。

(2) 架橋物の調製に使用した成分

シリカ：日本国旭化成ワッカーシリコーン製高分散性シリカ
HDK-N200

ポリプロピレン樹脂：サンアロマー PC600S (日本国モンテル SDK 製)

173

パラフィン系オイル：ダイアナプロセスオイル P W 3 8 0

（日本国出光興産製）

有機過酸化物：パーヘキサ 2 5 B （日本国日本油脂製）

加硫促進剤：ジビニルベンゼン

（3）物性測定（引張強度（M P a）、引張伸び（%））

引張特性：J I S K 6 2 5 1 に準拠し、3 号ダンベル、
引っ張り速度 5 0 0 m m / m i n で測定した。

実施例 5 8、比較例 2 5

表 2 0 に示した配合処方に従って、変性ブロック共重合体
1 0 0 重量部に対し、シリカ 2 0 重量部、ポリプロピレン 4
8 重量部、パラフィン系オイル 7 2 重量部をヘンシェルミキ
サーで混合し、3 0 m m φ 二軸押出機を用いて 2 2 0 ℃ で溶
融混練して動架橋前の配合物を得た。この配合物に加硫剤を
添加し、3 0 m m φ 二軸押出機で熔融混練して加硫した架橋
物を得た。得られた架橋物の物性を表 2 0 に示した。

1 7 4

表 2 0

ブロック共重合体		変性ブロック共重合体の種類	実施例 5 8	比較例 2 5
ブロック共重合体	変性	リビン	2 P - 1 7	1 P - 3 7
	変性	グマリマーの種類	P - 2 1	P - 2 1
	一次変性	一次変性剤 (mol/Li)	M 1 (1. 0)	M 1 (1. 0)
		未変性の割合(wt%)	2 5	2 5
	水添	水添触媒	I I	I I
		水添率 (%)	8 5	8 5
	二次変性	二次変性剤 (mol/Li)	D 1 (1. 0)	-
		変性方法	溶融混練法	-
	架橋物配合組成 (重量部)	ブロック共重合体	1 0 0	1 0 0
		シリカ	2 0	2 0
架橋物配合組成		ポリプロピレン	4 8	4 8
		オイル P W 9 0	7 2	7 2
		有機過酸化化物	0. 5	0. 5
		加硫促進剤	4	4
		引張強さ (M P a)	8. 5	7. 0
		引張伸び (%)	2 0 0	1 5 0

一次変性剤 M 1 : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
二次変性剤 D 1 : 無水マレイン酸

175

実施例 59 ～ 64

表 2 1 に示した一次変性ブロック共重合体又は二次変性ブロック共重合体を用い、表 2 2 に示した配合処方に従って実施例 9 ～ 1 3 と同様の方法で樹脂組成物を得た。組成物の組成、及び物性を表 2 2 に示した。

1 7 6

表 2 1

		ブロック 共重合体	一次変性		水添		分子量 Mw(万)	二次変性	
			一次変性剤 (mol/Li)		水添触媒	水添率 (%)		二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
一次変性	1P-35	P-22	M1(1.0)		II	80	4.6	-	-
	1P-36	P-23	M1(1.0)		II	80	4.1	-	-
二次変性	2P-18	1P-35	-		-	-	-	D1(2.0)	溶融混練法
	2P-19	1P-36	-		-	-	-	D1(2.0)	溶融混練法

一次変性剤 M1: 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
 二次変性剤 D1: 無水マレイン酸

177

表 2 2

	配合 (重量部)			曲げ弾性率 (MPa)	I z o d 衝撃強度 (J/m)
	官能基含有樹脂	ブロック共重合体	二次変性剤 * 1		
実施例 5 9	P E T 8 0	2 P - 1 8 2 0		1 7 3 0	3 4 0
実施例 6 0	P E T 8 0	2 P - 1 9 2 0		1 7 1 0	3 7 0
実施例 6 1	P E T 8 0	1 P - 3 5 2 0	D 1 0 . 0 6	1 7 0 0	3 7 0
実施例 6 2	ポリアミド 8 0	2 P - 1 8 2 0		1 8 0 0	6 2 0
実施例 6 3	ポリアミド 8 0	2 P - 1 9 2 0		1 7 8 0	5 0 0
実施例 6 4	ポリアミド 8 0	1 P - 3 6 2 0	D 1 0 . 0 6	1 7 6 0	5 7 0

* 1 二次変性剤 D 1 : 無水マレイン酸

178

実施例 65 ～ 66、比較例 26

表 23 に示した二次変性ブロック共重合体を用い、剥離強度を測定した。剥離強度は、厚さ約 100 μm のポリマーを、表 24 に示す所定温度で支持体（アルミ板、PET フィルム、帆布）の上で 5 分予熱後、5 分加圧（荷重 1 kg / cm^2 ）して支持体と接着し、剥離速度 200 mm / min で測定した値である。

表 24 に剥離強度の測定結果を示した。

179

表 23

	ブロック 共重合体	一次変性		水添		二次変性	
		一次変性剤 (mol/Li)	* 1	水添触媒	水添率 (%)	二次変性剤 (mol/Li)	変性方法
二次変性	2P-20	1P-1	-	-	-	D1 (1.0)	溶融混練法
	2P-21 * 2	P-1	M4 (1.0)	II	98	D1 (1.0)	溶融混練法
	2P-22 * 2	P-1	プロピレンオキサイド (1.0)	II	98	D1 (1.0)	溶融混練法

* 1) 一次変性剤M4: 1-メチル-2-ピロリドン

* 2) 2P-21及び2P-22は、P-1を一次変性剤を用いて一次変性し、得られた一次変性ブロック共重合体を水添、二次変性することによって製造される。

表 24

	ブロック共重合体	接着温度 (°C)	剥離強度 (gf/cm)		
			アルミ板 (100 µm)	PETフィルム (50 µm)	帆布
実施例 65	2P-20	150	-	610	-
		200	4010	-	4540
実施例 66	2P-21	150	-	550	-
		200	2900	-	6330
比較例 26	2P-22	150	-	400	-
		200	1170	-	3300

実施例 67

P-8のリビングポリマーに変性剤としてN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン(変性剤M5)

を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させる以外は1P-12の製造と同様にして一次変性ブロック共重合体を得て、これを1P-12の代わりに用いる以外は実施例20と同様にして難燃性重合体組成物を得た。得られた組成物は実施例20と同様の良好な特性(破断強度、破断伸び、酸素指数)を示した。

181

産業上の利用可能性

本発明の二次変性ブロック共重合体を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせて得られる二次変性ブロック共重合体含有重合体組成物は、剛性と耐衝撃性のバランスに優れる。本発明の上記重合体組成物は、射出成形、押出成形などによって各種形状の成形品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）、食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等種々の用途に有利に用いることができる。また、上記二次変性ブロック共重合体を、無機充填材、粘着付与剤、アスファルトなどの種々の成分から選ばれる成分と組み合わせると、組み合わせにより種々の用途に適した優れた特性を有する重合体組成物を得ることができる。

182

請 求 の 範 囲

1. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と、

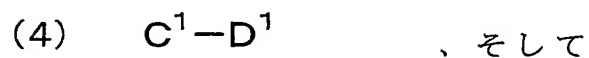
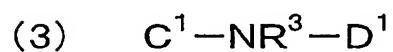
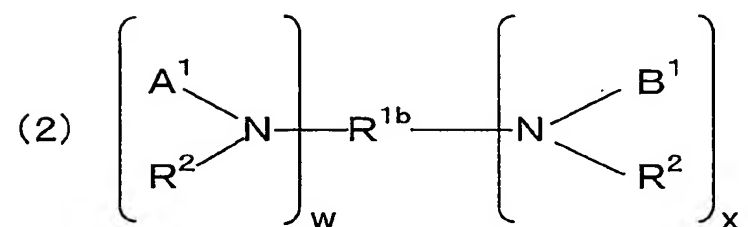
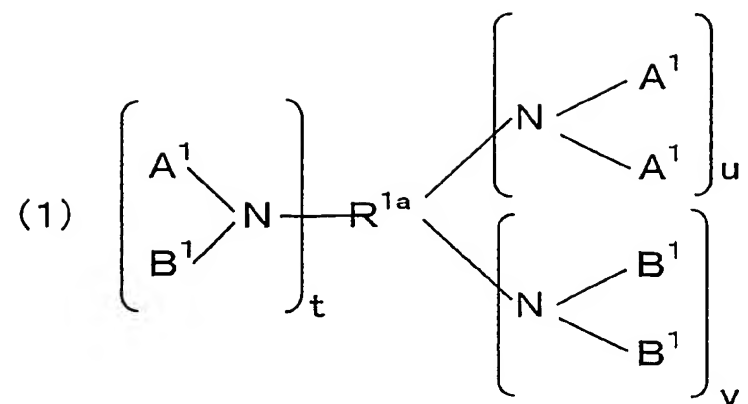
該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

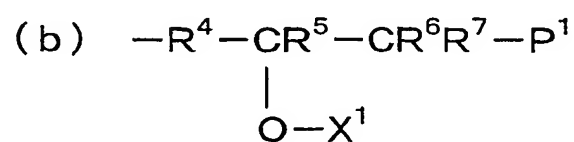
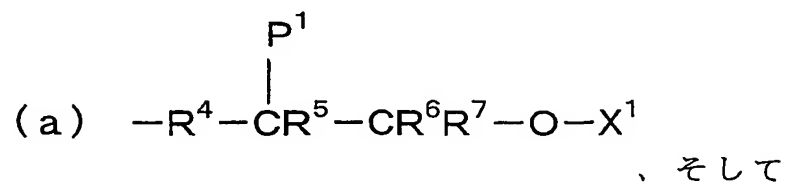
下記式(1)～式(5)よりなる群から選ばれる式で表されることを特徴とする変性ブロック共重合体。

183



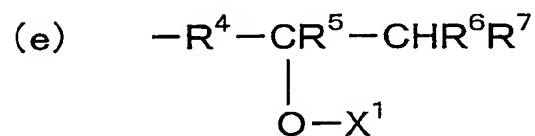
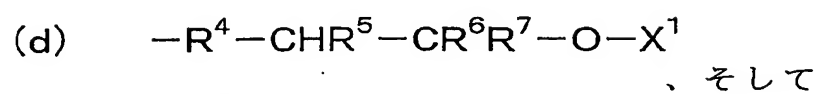
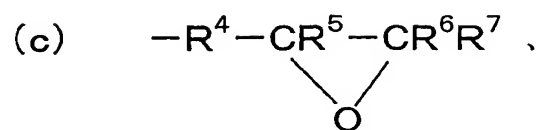
上記の式において、

A¹は、下記式(a)と式(b)のいずれかで表される結合単位を表し、

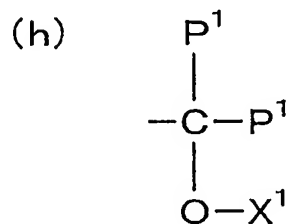
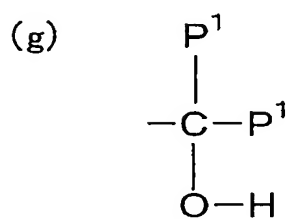
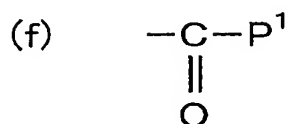


184

B¹は、下記式(c)～式(e)のいずれかで表される結合単位を表し、

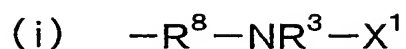


C¹は、下記式(f)～式(h)のいずれかで表される結合単位を表し、

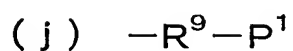


185

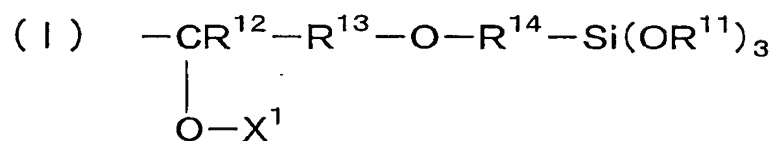
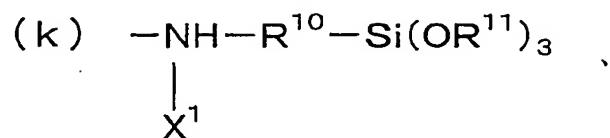
D¹は、下記式(i)で表される結合単位を表し、



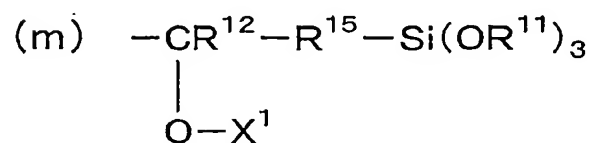
E¹は、下記式(j)で表される結合単位を表し、



F¹は、下記式(k)～式(m)のいずれかで表される結合単位を表し、

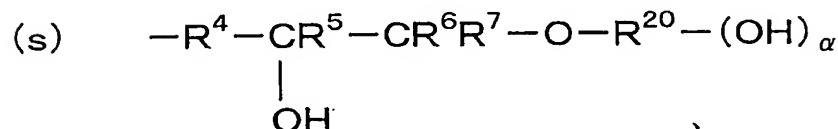
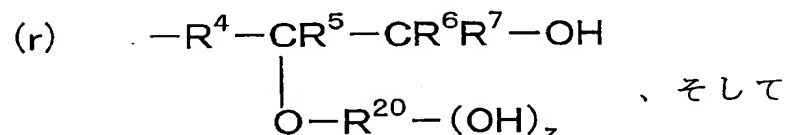
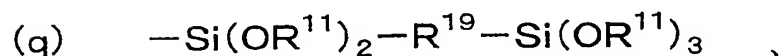
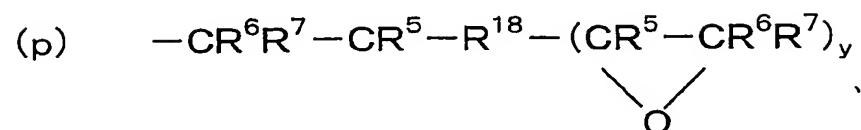
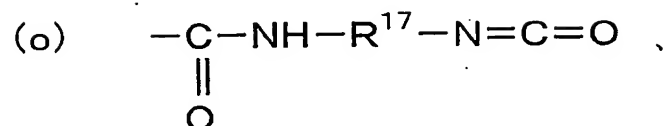
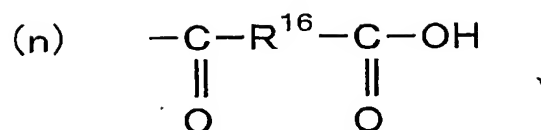


、そして



但し、X¹は、下記式(n)～式(s)のいずれかで表される結合単位を表し、

186



上記式(1)～式(3)及び式(a)～式(s)において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1～48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

R^{1b}、R⁴、R⁸～R¹⁰及びR¹³～R²⁰はそれぞれ独立に炭素数1～48のアルキレン基を表し、

R²、R³及びR¹¹は各々独立に炭素数1～48のアルキ

187

ル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 、 $R^{13} \sim R^{15}$ 及び $R^{17} \sim R^{20}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{20}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、 t と u は同時に 0 ではなく、 w 、 y 、 z 、 α は各々独立に 1

188

以上の整数である。

2. 式(1)で表される請求項1に記載の変性ブロック共重合体。

3. 式(2)で表される請求項1に記載の変性ブロック共重合体。

4. 式(3)で表される請求項1に記載の変性ブロック共重合体。

5. 式(4)で表される請求項1に記載の変性ブロック共重合体。

6. 式(5)で表される請求項1に記載の変性ブロック共重合体。

7. 請求項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体である成分(I)を、成分(I)と成分(II)の合計重量に対して1～99wt%と、

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(II)を、成分(I)と成分(II)の合計重量に対して99～1wt%

189

を包含することを特徴とする重合体組成物。

8. 成分 (I I) における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分 (I I) におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体である請求項 7 に記載の重合体組成物。

9. 該官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなり、

該官能基含有ゴム状重合体が、オレフィン系エラストマー及びスチレン系エラストマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を含有する

請求項 8 に記載の重合体組成物。

10. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (B) からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役

190

ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95 wt %および95～5 wt %であるベースブロック共重合体と該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

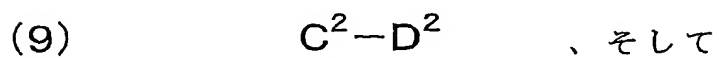
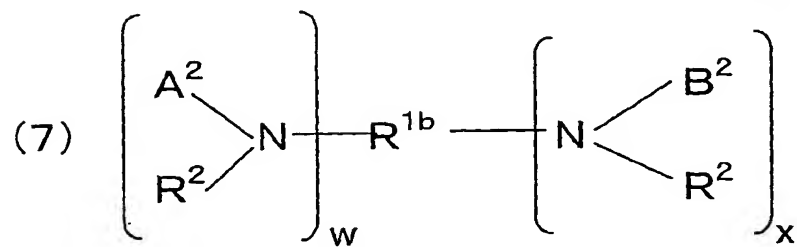
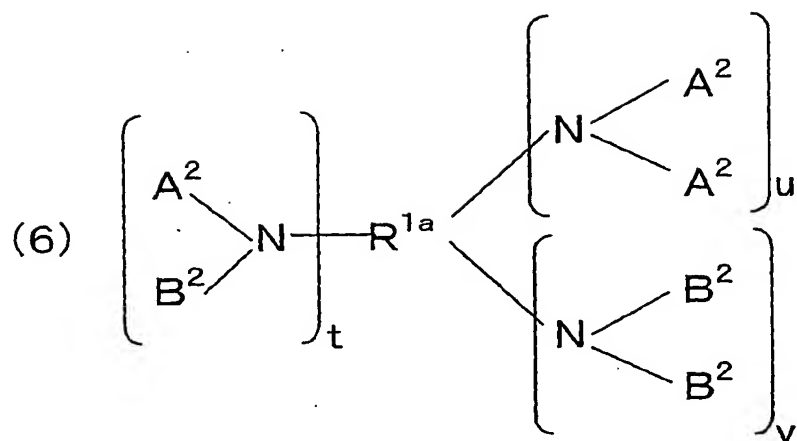
該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体である成分(I-1)を、成分(I-1)と成分(II)の合計重量に対して1～99 wt %と、

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である成分(II)を、成分(I-1)と成分(II)の合計重量に対して99～1 wt %と、

該変性ブロック共重合体(I-1)の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤(III)を、成分(I-1)と成分(II)の合計100重量部に対して0.01～20重量部を包含することを特徴とする重合体組成物。

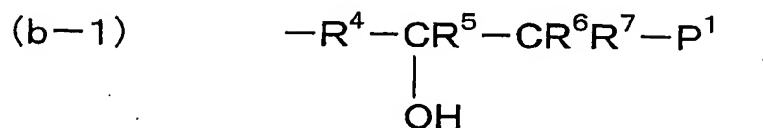
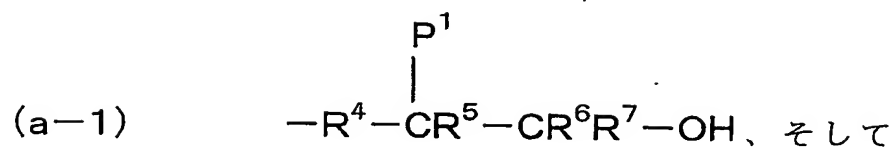
191



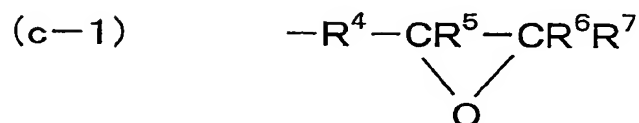
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

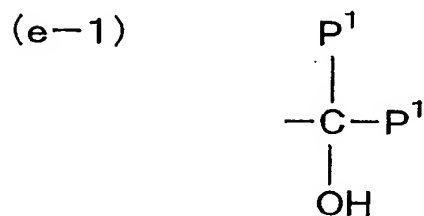
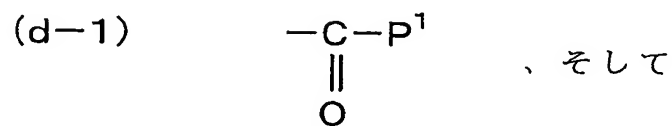
192



B² は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、

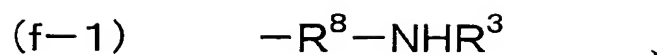


C² は、下記式 (d-1) ~ 式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

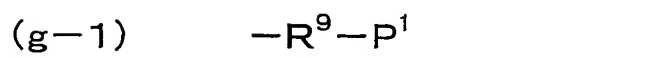


D² は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、

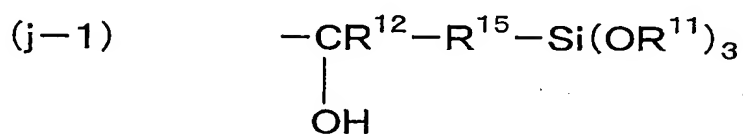
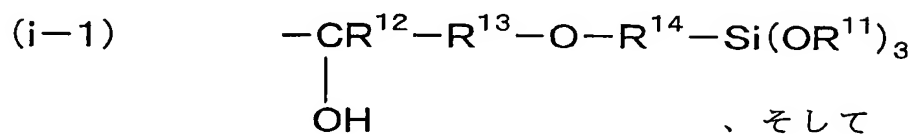
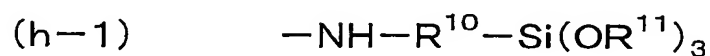
193



E² は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F² は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P¹ はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a} は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

194

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる

195

少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t、u、v、xは各々独立に0以上の整数であり、但し、
tとuは同時に0ではなく、wは1以上の整数である。

11. 成分(I I)における熱可塑性樹脂が官能基含有熱可塑性樹脂であり、成分(I I)におけるゴム状重合体が官能基含有ゴム状重合体である請求項10に記載の重合体組成物。

12. 該官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、

該官能基含有ゴム状重合体が、オレフィン系エラストマー及びスチレン系エラストマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する

請求項11に記載の重合体組成物。

13. 該二次変性剤(I I I)の該官能基が、該変性ブロック共重合体(I - 1)の該一次変性剤基の該官能基及び成分(I I)の該官能基の両方と反応性を有する請求項11または12に記載の重合体組成物。

196

14. 該二次変性剤（III）の該官能基が、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項10～13のいずれかに記載の重合体組成物。

15. 請求項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体（I）の100重量部、
無機充填材（VI）の10～2000重量部、及び
オレフィン系重合体の0～1000重量部、
を包含する難燃性重合体組成物。

16. 請求項7の重合体組成物の100重量部、及び
無機充填材（VI）の10～2000重量部、
を包含する難燃性重合体組成物。

17. 請求項10の重合体組成物の100重量部、及び
無機充填材（VI）の10～2000重量部、
を包含する難燃性重合体組成物。

18. 請求項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体である成分（I）の、成分（I）と成分（II）の合計重量に対して10～100wt%、及び

197

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体である(I I)の、成分(I)と成分(I I)の合計重量に対して90～0wt%、を包含する架橋性材料を加硫剤の存在下に熔融混練して得られる架橋物。

19. 請求項10の重合体組成物を加硫剤の存在下に熔融混練して得られる架橋物。

20. 請求項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体(I)の100重量部、及び

粘着付与剤(V I I I)の20～400重量部、を包含することを特徴とする粘接着性組成物。

21. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次

198

変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

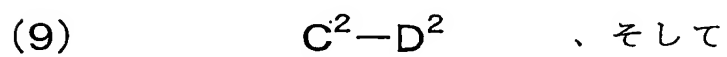
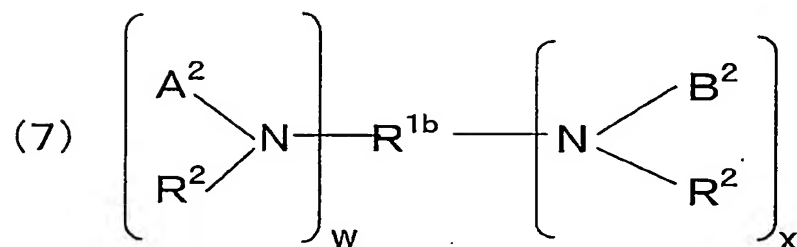
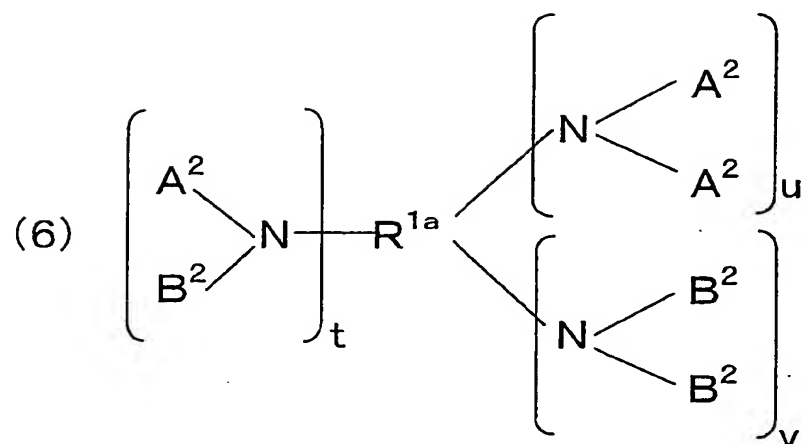
下記式（６）～式（１０）よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体（Ⅰ－１）の１００重量部、

粘着付与剤（ⅤⅠⅠⅠ）の２０～４００重量部、及び

該変性ブロック共重合体（Ⅰ－１）の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤（ⅠⅠⅠ）の０．０１～２０重量部、

を包含することを特徴とする粘接着性組成物。

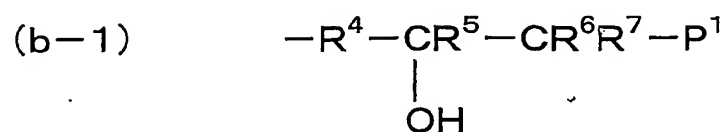
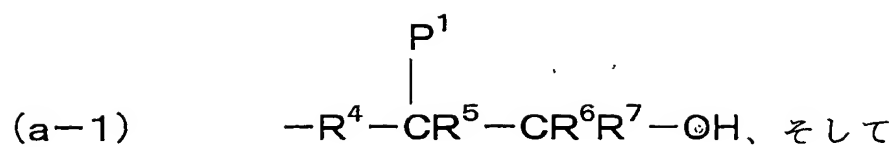
199



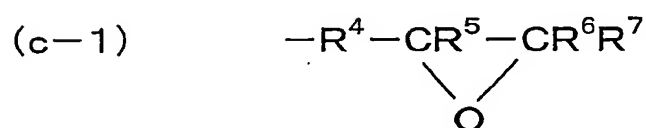
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

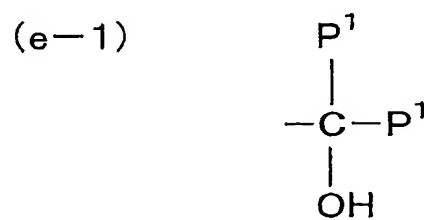
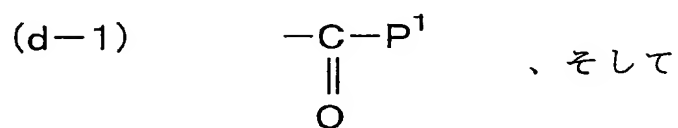
200



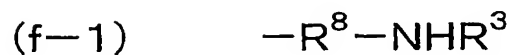
B²は、下記式(c-1)で表される結合単位を表し、



C²は、下記式(d-1)～式(e-1)のいずれかで表される結合単位を表し、

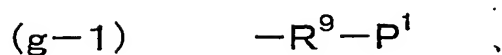


D²は、下記式(f-1)で表される結合単位を表し、

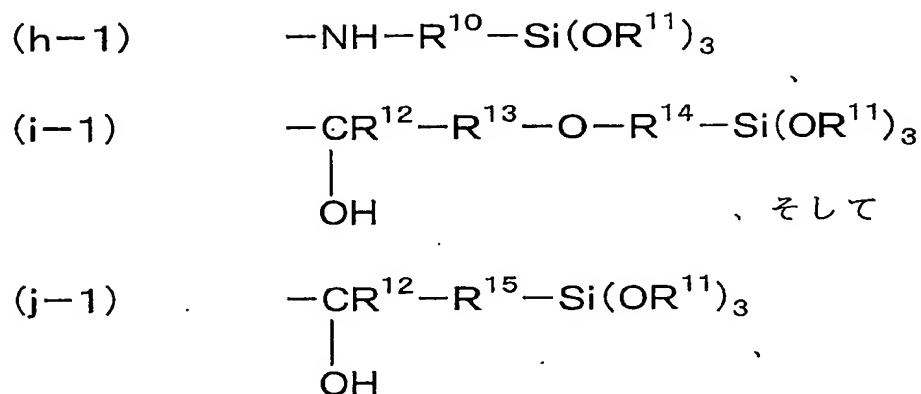


201

E^2 は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F^2 は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

N は窒素原子、Si は珪素原子、O は酸素原子、C は炭素原子、H は水素原子を表し、

P^1 はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a} は炭素数 1 ~ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 48 のアルキレン基を表し、

202

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子が結合していてもよく、

t 、 u 、 v 、 x は各々独立に 0 以上の整数であり、但し、

203

t と u は同時に 0 ではなく、w は 1 以上の整数である。

22. 該二次変性剤 (III) の該官能基が、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 21 に記載の粘接着性組成物。

23. 請求項 1 ～ 6 のいずれかの変性ブロック共重合体

(I) の 100 重量部、及び

粘着付与剤 (VIII) の 3 ～ 200 重量部、

を包含する粘着剤層を樹脂フィルム上に形成して得られる表面保護用粘着フィルム。

24. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロック (B) からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ 5 ～ 95 wt % および 95 ～ 5 wt % であるベースブロック共重合体と

該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

204

からなる変性ブロック共重合体であり、

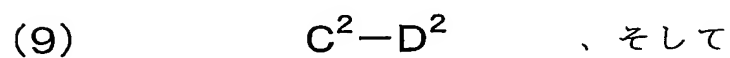
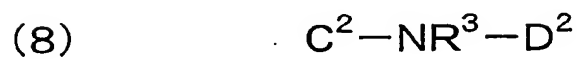
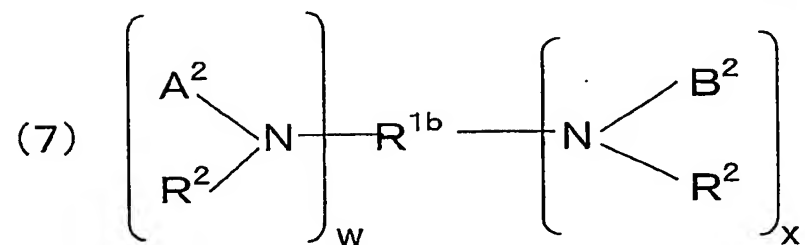
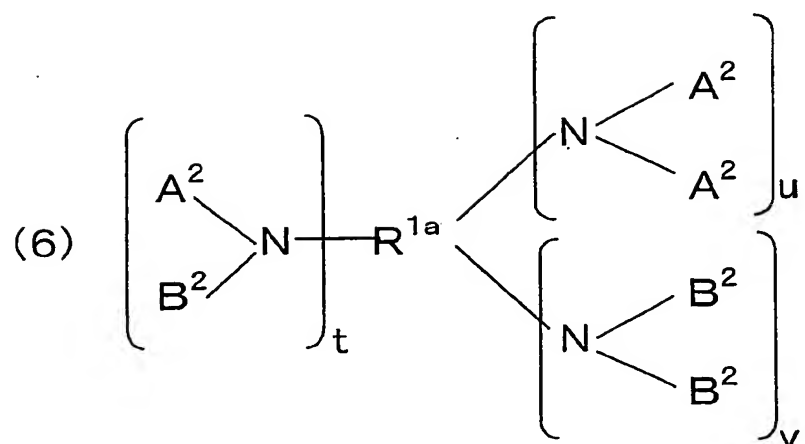
該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される変性ブロック共重合体(I-1)の100重量部、

粘着付与剤(VIII)の3～200重量部、及び

該変性ブロック共重合体(I-1)の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤(II I)の0.01～20重量部、
を包含する粘着剤層を樹脂フィルム上に形成して得られる表面保護用粘着フィルム。

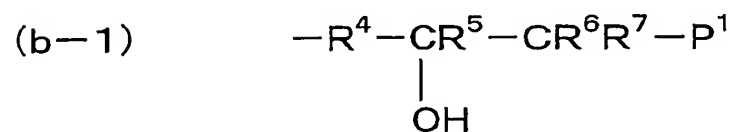
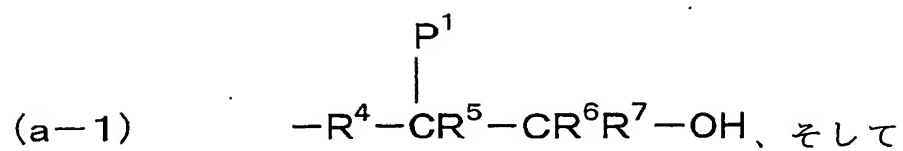
205



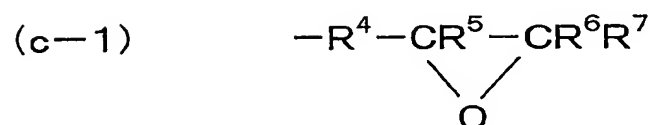
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

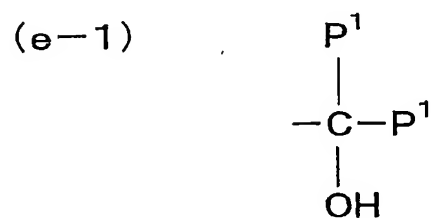
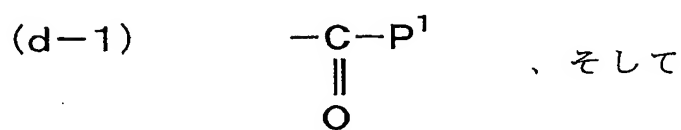
206



B²は、下記式(c-1)で表される結合単位を表し、



C²は、下記式(d-1)～式(e-1)のいずれかで表される結合単位を表し、

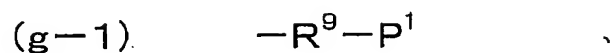


D²は、下記式(f-1)で表される結合単位を表し、

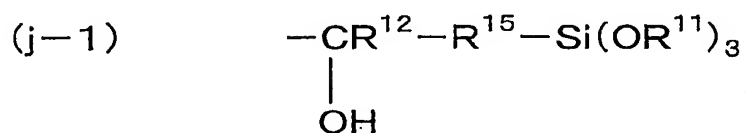
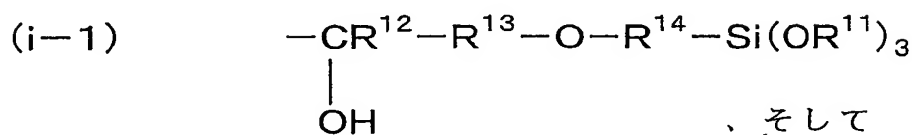
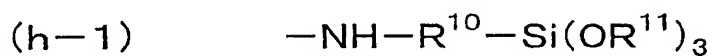
207



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1~48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

208

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{16}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる

209

少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t、u、v、xは各々独立に0以上の整数であり、但し、
tとuは同時に0ではなく、wは1以上の整数である。

25. 請求項1～6のいずれかの変性ブロック共重合体

(I)の0.5～50重量部、及び

アスファルト(IX)の100重量部、
を包含するアスファルト組成物。

26. ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と

該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

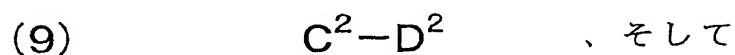
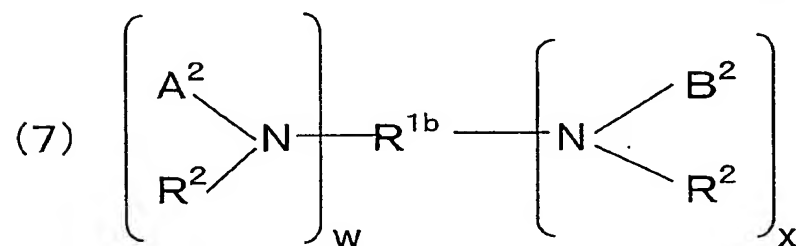
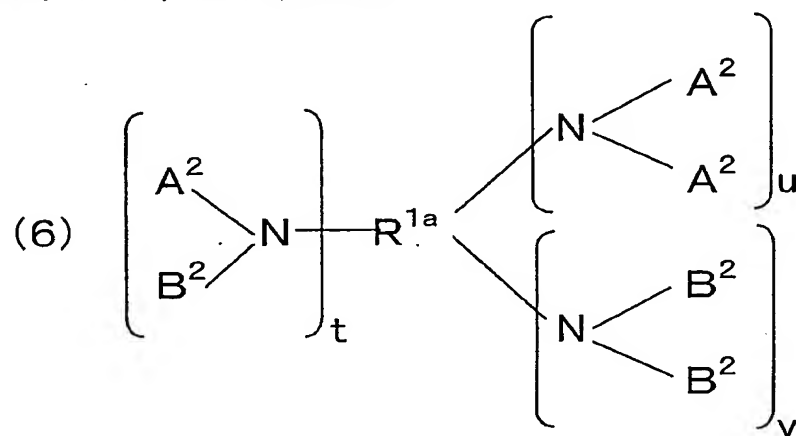
下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で

210

表される変性ブロック共重合体 (I-1) の 0.5 ~ 50 重量部、

アスファルト (IX) の 100 重量部、及び

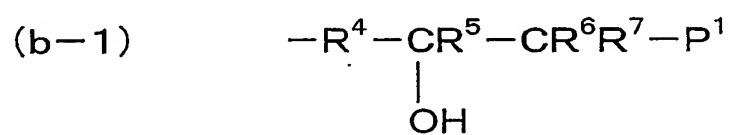
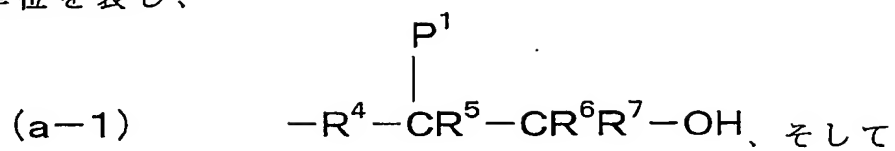
該変性ブロック共重合体 (I-1) の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤 (II I) の 0.01 ~ 5 重量部、
を包含するアスファルト組成物。



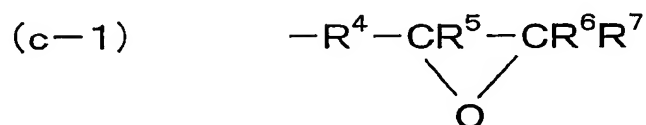
211

上記の式において、

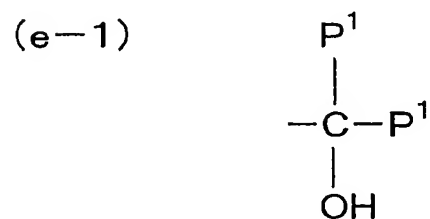
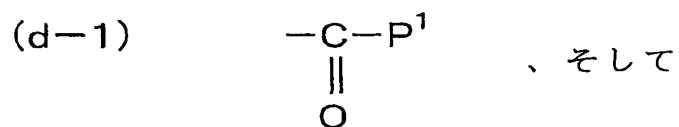
A²は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



B²は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、



C²は、下記式 (d-1) ~ 式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



212

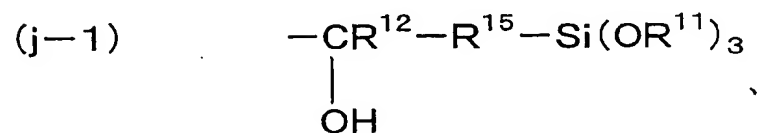
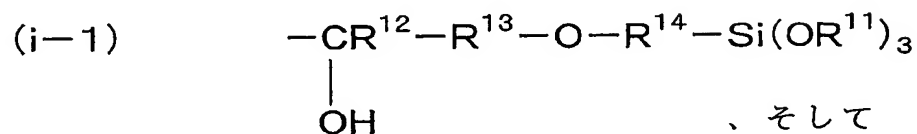
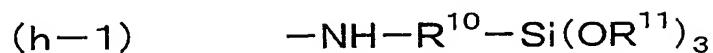
D²は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

213

R^{1a} は炭素数 1 ～ 48 の 3 価の脂肪族炭化水素基を表し、
 R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原

214

子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t、u、v、xは各々独立に0以上の整数であり、但し、tとuは同時に0ではなく、wは1以上の整数である。

27. 道路と、その上に形成された、複数の排水用空隙を有する排水性舗装層を包含する排水性舗装道路であって、

該排水性舗装層は複数の骨材とバインダーからなり

該バインダーは請求項25のアスファルト組成物からなることを特徴とする排水性舗装道路。

28. 該排水性舗装層の空隙率が5～35%である請求項27に記載の排水性舗装道路。

29. 道路と、その上に形成された、複数の排水用空隙を有する排水性舗装層を包含する排水性舗装道路であって、

該排水性舗装層は複数の骨材とバインダーからなり

該バインダーは請求項26のアスファルト組成物からなることを特徴とする排水性舗装道路。

30. 該排水性舗装層の空隙率が5～35%である請求項2

215

9 に記載の排水性舗装道路。

31. 請求項1の変性ブロック共重合体を製造するための方法であって、下記の工程(1)と工程(2)を包含することを特徴とする方法。

(1) ビニル芳香族炭化水素単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体単位を主体とする少なくとも1つの重合体ブロック(B)からなるベースブロック共重合体であり、該ベースブロック共重合体における該ビニル芳香族炭化水素単量体単位と該共役ジエン単量体単位の量が、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計重量に対して、それぞれ5～95wt%および95～5wt%であるベースブロック共重合体と

該ベースブロック共重合体に結合した、官能基含有一次変性剤基、

からなる一次変性ブロック共重合体であり、

該ベースブロック共重合体は水添されていないか又は少なくとも部分的に水添されており、

下記式(6)～式(10)よりなる群から選ばれる式で表される一次変性ブロック共重合体を提供し、

該一次変性ブロック共重合体は、リビング末端を有するベースブロック共重合体をリビングアニオン重合で製造し、

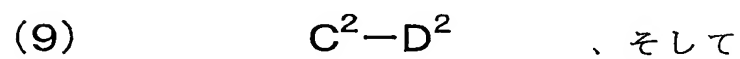
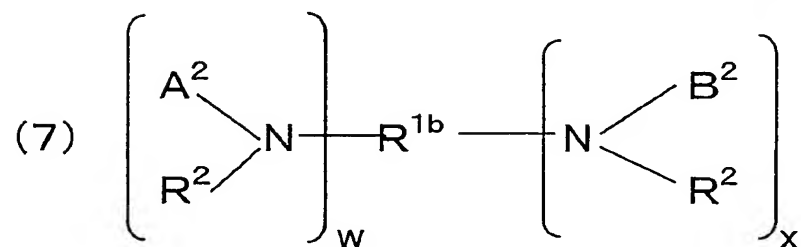
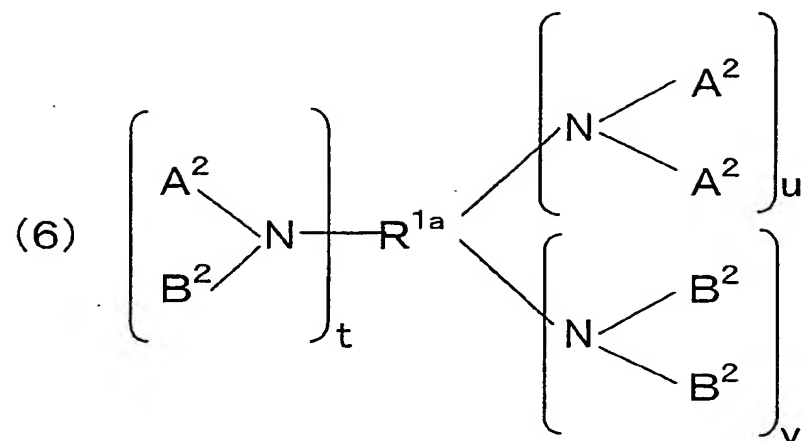
216

そして、官能基含有一次変性剤を該ベースブロック共重合体のリビング末端に付加反応させて一次変性ブロック共重合体を得、所望により、該一次変性ブロック共重合体を部分的に又は完全に水添することによる方法によって得られ、

(2) 該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基と反応性を有する官能基を有する二次変性剤を、該一次変性ブロック共重合体と反応させ、その際、該二次変性剤の量は、該一次変性ブロック共重合体の該一次変性剤基の該官能基1当量あたり0.3～1.0モルであり、

こうして二次変性ブロック共重合体を得る。

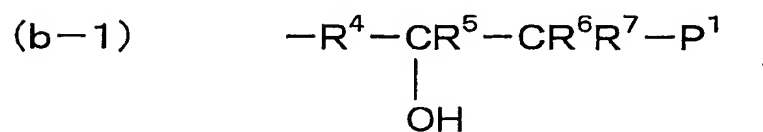
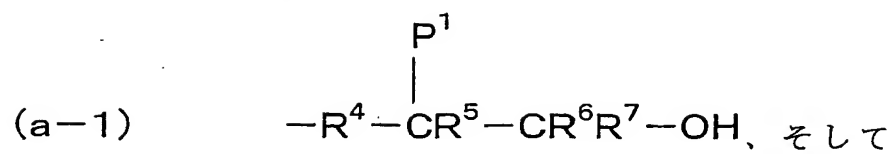
217



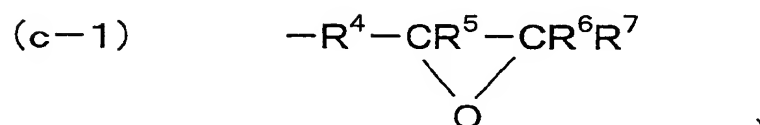
上記の式において、

A^2 は、下記式 (a-1) と式 (b-1) のいずれかで表される結合単位を表し、

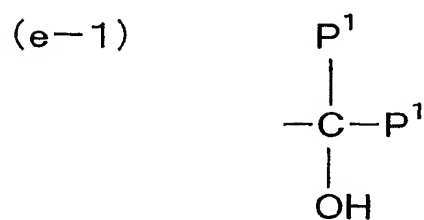
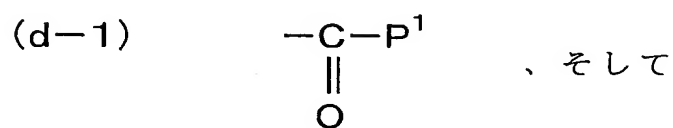
218



B² は、下記式 (c-1) で表される結合単位を表し、



C² は、下記式 (d-1) ~ 式 (e-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



D² は、下記式 (f-1) で表される結合単位を表し、

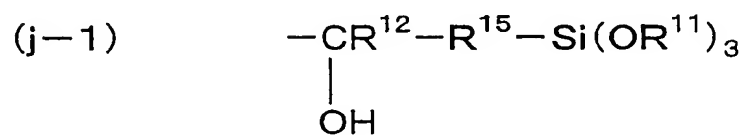
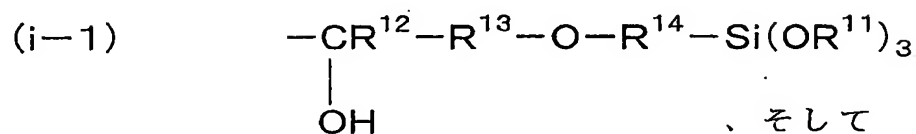
219



E²は、下記式 (g-1) で表される結合単位を表し、



F²は、下記式 (h-1) ~ 式 (j-1) のいずれかで表される結合単位を表し、



上記式 (6) ~ 式 (8) 及び式 (a-1) ~ 式 (j-1) において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子を表し、

P¹はベースブロック共重合体を表し、

R^{1a}は炭素数1~48の3価の脂肪族炭化水素基を表し、

220

R^{1b} 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキレン基を表し、

R^2 、 R^3 及び R^{11} は各々独立に炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^3 、 R^4 、 $R^8 \sim R^{10}$ 及び $R^{13} \sim R^{15}$ は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、炭素数 1 ～ 24 のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有してもよく、

$R^5 \sim R^7$ 及び R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 48 のアルキル基、炭素数 6 ～ 48 のアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアルキルアリール基、炭素数 1 ～ 48 のアルキル部分と炭素数 6 ～ 48 のアリール部分からなるアラルキル基、または炭素数 3 ～ 48 のシクロアルキル基を表し、

但し、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^2 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{15}$ には、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子よりなる群から選ばれる

221

少なくとも1種の原子が結合していてもよく、

t、u、v、xは各々独立に0以上の整数であり、但し、
tとuは同時に0ではなく、wは1以上の整数である。

32. 工程(1)において、ベースブロック共重合体のリビング末端に官能基含有一次変性剤を付加反応させた後、得られる一次変性ブロック共重合体を活性水素含有化合物と反応させる操作を更に行ない、

その際、該一次変性ブロック共重合体の任意の水素添加を行なう場合は、該活性水素含有化合物との反応を、該水素添加の前または該水素添加と同時に行う
ことを特徴とする請求項31に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F8/00, C08L95/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00, C08L95/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6218478 B1 (Shell Oil Co.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims & JP 2002-524584 A Claims	1-32
A	US 4988773 A (BASF AG), 29 January, 1991 (29.01.91), Claims; example 17 & JP 62-285904 A Claims; example 17	1-32
A	US 4791174 A (BASF AG), 13 December, 1988 (13.12.88), Claims; examples 1 to 12 & JP 62-265305 A Claims; examples 1 to 12	1-32

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2002 (17.10.02)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、C08L95/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、C08L95/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6218478 B1 (Shell Oil Company) 2001.04.17, 特許請求の範囲 & JP 2002-524584 A, 特許請求の範囲	1-32
A	US 4988773 A (BASF Aktiengesellschaft) 1991.01.29, 特許請求の範囲, 実施例17 & JP 62-285904 A, 特許請求の範囲, 実施例17	1-32
A	US 4791174 A (BASF Aktiengesellschaft) 1988.12.13, 特許請求の範囲, 実施例1-12	1-32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.10.02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6844

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 62-265305 A, 特許請求の範囲, 実施例 1-12	